

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ТЕХНІЧНА ЕЛЕКТРОХІМІЯ ЧАСТИНА 2 ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

*Затверджено Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як підручник для студентів,
які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»,
спеціалізацією «Електрохімічні технології неорганічних та органічних матеріалів»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2018

Рецензенти: *Ю. К. Пірський*, д-р хім. наук, ст. наук. сп., завідувач лабораторії матеріалів електрохімічної енергетики Інститут загальної та неорганічної хімії НАНУ ім. В. І. Вернадського
В. З. Барсуков д-р. хім. наук, проф., завідувач кафедри електрохімічної енергетики та хімії, Київський національний університет технологій та дизайну

Відповідальний редактор *О. В. Лінючева*, д-р.техн. наук, проф., завідувач кафедри Технології електрохімічних виробництв КПІ ім. Ігоря Сікорського

Гриф надано Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 7 від 25.06.2018 р.)
Електронне мережне навчальне видання

Бик Михайло Володимирович, канд. хім. наук, доц.
Фроленкова Світлана Василівна, канд. техн. наук, доц.
Букет Олександр Іванович, канд. техн. наук, доц.
Васильєв Георгій Степанович, канд. техн. наук, ас.

ТЕХНІЧНА ЕЛЕКТРОХІМІЯ

ЧАСТИНА 2

ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

Технічна електрохімія 2: Хімічні джерела струму [Електронний ресурс] : підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Електрохімічні технології неорганічних та органічних матеріалів» / М. В. Бик, С. В. Фроленкова, О. І. Букет, Г. С. Васильєв; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 8,3 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 321 с.

Розглянуто особливості будови, електродні реакції та характеристики найпоширеніших хімічних джерел струму. Проаналізовано особливості технологій виготовлення типових представників класу хімічних джерел струму (первинні джерела струму, акумулятори та паливні елементи). Подано лабораторний практикум, до якого входять п'ять лабораторних робіт. Дев'ять практичних занять містять приклади розв'язування типових задач та задачі для самостійного вирішення.

Для студентів вищих навчальних закладів до вивчення кредитного модуля «Технічна електрохімія 2. "Хімічні джерела струму"» та самостійної підготовки до лабораторних і практичних занять.

© М. В. Бик, С. В. Фроленкова, О. І. Букет, Г. С. Васильєв, 2018
© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018

ЗМІСТ

Вступ.....	6
Розділ 1. Первинні хімічні джерела струму.....	7
1.1. Будова хімічних джерел струму та їх електричні характеристики.....	10
1.2. Марганець–цинкові первинні хімічні джерела струму.....	19
1.3. Порівняльні характеристики марганець–цинкових елементів та технологія їх виготовлення.....	25
1.4. Окисно–ртутні первинні хімічні джерела струму.....	33
1.5. Первинні хімічні джерела струму з магнієвими анодами та з літієвими анодами.....	38
1.6. Резервні хімічні джерела струму.....	46
1.7. Високотемпературні хімічні джерела струму із розплавленими електролітами.....	52
1.7.1. Піротехнічні хімічні джерела струму.....	64
Розділ 2. Вторинні хімічні джерела струму (акумулятори).....	70
2.1. Класифікація вторинних хімічних джерел струму.....	70
2.2. Свинцеві кислотні акумулятори.....	73
2.3. Будова та технологічна схема виробництва свинцевих кислотних акумуляторів.....	81
2.4. Лужні нікель–залізні та нікель–кадмієві акумулятори.....	85
2.5. Срібно–цинкові та срібно–кадмієві лужні акумулятори.....	96
2.6. Сучасні нікель–металгідридні та літій–йонні акумулятори.....	100
2.6.1. Нікель–металгідридні акумулятори.....	100
2.6.2. Літій–йонні акумулятори.....	120
2.6.3. Гелеві і AGM акумулятори.....	132
2.6.4. Використання наноматеріалів у електродних композиціях літієвих джерел струму.....	138

2.6.5. Вторинні високотемпературні джерела струму.....	141
2.6.6. Напівгазовий нікель–водневий акумулятор.....	148
Розділ 3. Паливні елементи.....	159
3.1. Види паливних елементів.....	159
3.1.1. Гідразинові паливні елементи.....	162
3.1.2. Метанольний паливний елемент.....	166
3.2. Низькотемпературні паливні елементи для мобільних систем.....	167
3.3. Повітряно–цинкові та повітряно–марганець–цинкові елементи.....	172
3.4. Паливні елементи із розплавленим електролітом.....	179
3.5. Мікробні паливні елементи як нові технології для генерації біоенергії.....	182
3.6. Електрохімічні сенсори як для моніторингу техногенних середовищ (сенсор кисню як різновид паливного елемента).....	189
Розділ 4. Лабораторний практикум.....	199
Лабораторна робота 1. Випробування первинних хімічних джерел струму.....	199
Лабораторна робота 2. Випробування свинцевого акумулятора.....	221
Лабораторна робота 3. Випробування нікель–кадмієвого акумулятора.....	233
Лабораторна робота 4. Випробування літій–йонних та нікель–металгідридних акумуляторів.....	246
Лабораторна робота 5. Електрохімічна комірка з кисневою деполяризацією.....	259
4.1. Зміст звіту про виконання лабораторної роботи.....	279
4.2. Загальні вимоги правил техніки безпеки при виконанні лабораторних робіт.....	280
Розділ 5. Практичні заняття.....	279
5.1. Загальні теоретичні відомості.....	279

Практичне заняття 1. Електричні характеристики хімічних джерел струму.....	282
Практичне заняття 2. Сухі марганець–цинкові елементи та батареї.....	286
Практичне заняття 3. Первинні хімічні джерела струму наливного типу. Резервні хімічні джерела струму. Мідно–окисні елементи.....	288
Практичне заняття 4. Паливні елементи.....	293
Практичне заняття 5. Свинцеві кислотні акумулятори.....	298
Практичне заняття 6. Лужні нікель–залізні акумулятори.....	301
Практичне заняття 7. Лужні нікель–цинкові акумулятори.....	306
Практичне заняття 8. Срібно–цинкові лужні акумулятори.....	310
Практичне заняття 9. Сучасні акумулятори. Літій–йонні акумулятори.....	312
Запитання для підготовки до екзамену з дисципліни Технічна електрохімія 2 «Хімічні джерела струму».....	316
Список використаної літератури.....	319

ВСТУП

Кредитний модуль «Хімічні джерела струму» є частиною дисципліни «Технічна електрохімія» із переліку дисциплін за вибором ВНЗ, що викладають на кафедрі «Технології електрохімічних виробництв».

Хімічні джерела струму – пристрої де реалізуються основні теоретичні закономірності, які розглядалися у дисциплінах «Теоретична електрохімія», «Фізична хімія» та ін. У курсі розглянуто основні типи існуючих хімічних джерел електричної енергії, принципи їх роботи та деякі технологічні питання їх виробництва.

Метою кредитного модуля є формування у студентів здатностей:

- здатність використовувати знання, уміння й навички в галузі природничо–наукових дисциплін для теоретичного освоєння загальнопрофесійних дисциплін і рішення практичних завдань хімічної технології;
- здатність застосовувати основні фізико–хімічні методи аналізу й оцінки стану хіміко–технологічних систем;
- здатність планувати природоохоронну діяльність на виробництві й реалізувати відповідні заходи.

До кредитного модулю входять лекції (36 год), практичні заняття (18 год) та лабораторний практикум (54 год).

Укладачі висловлюють свою вдячність канд. хім. наук, доц. І. Ф. Хірх–Ялану за слушні поради під час написання матеріалів підручника, та запропоновані методики одержання електрохімічних характеристик хімічних джерел струму.

Розділ 1. Первинні хімічні джерела струму

Хімічними джерелами струму (ХДС) називають електротехнічні пристрої, у яких енергія хімічної окиснювально–відновної реакції безпосередньо перетворюється у електричну енергію. Процес під час якого ХДС віддає енергію у зовнішній ланцюг називається розрядом.

Хімічне джерело струму, яке складається із однієї гальванічної комірки називають гальванічним елементом. Він може працювати як самостійне джерело електричної енергії або як складова частина батареї. Батарея – два або більше елемента які сполучені електрично (паралельно або послідовно), мають загальний корпус, виводи і маркування.(наприклад батарея типу «Крона ВЦ»).

Існує три основних типи ХДС: первинні, вторинні і паливні елементи. До первинних відносять пристрої, які допускають лише одноразове використання розміщених у них активних матеріалів, при розряді віддавання електричної енергії може здійснюватись за один або декілька циклів підключення. Повністю розряджене первинне ХДС до повторного використання непридатне.

Вторинними називають такі ХДС, працездатність яких після розряду може бути відновлена заряджанням, тобто пропусканням постійного струму у напрямку протилежному тому, в якому протікав струм під час розряду. Під час заряджання продукти розряду перетворюються у вихідні реагенти. Вторинні ХДС поділяються на акумулятори (вторинні елементи) й акумуляторні батареї.

Паливні елементи – це ХДС, у якому реагенти (паливо (відновник) і окисник) безперервно і окремо підводяться до електродів. Таким чином паливний елемент перетворює хімічну енергію в електричну доти, поки в нього поступають реагенти. Паливні елементи входять до складу електрохімічного генератора, який включає батарею паливних елементів, пристрої для перероблення і подавання палива і окислювача, для відведення продуктів реакції, контролю і підтримання температури й інші пристрої.

Перше ХДС створив італійський учений Алесандро Вольта у 1800 році. Це був елемент Вольта – посудина із підсоленою водою із зануреними у неї цинковою і мідною пластинками, що сполучені зовнішнім проводом. Цей

винахід широко використовувався іншими вченими у своїх дослідженнях. Так у 1802 році російський академік В. В. Петров сконструював Вольтів стовп із 2100 елементів для отримання електричної дуги. У 1836 році англійський хімік Джон Даніель удосконалив елемент Вольта, помістивши цинковий і мідний електроди у розчин сірчаної кислоти. Ця конструкція отримала назву «елемент Даніеля».

У 1859 році французький фізик Гастон Планте винайшов свинцево-кислотний акумулятор. Цей тип елемента характеризується простотою конструкції і надійністю роботи і до сьогоднішнього дня використовується в автомобільних акумуляторах. У 1878 році Каміл Фор удосконалив конструкцію свинцевого акумулятора, вкривши пластини свинцевим суриком.

У 1865 році французький хімік Ж. Лекланше запропонував свій елемент (елемент Лекланше) який складався із цинкового стаканчика, заповненого розчином хлористого амонію або іншої хлористої солі, у який було поміщено агломерат із двоокису мангану (MnO_2) із вугільним струмовідводом. Модифікацію цього елемента використовують і до цього часу у сольових батарейках для різних побутових пристроїв.

У середині XX століття з'явилися лужні марганець-цинкові елементи. Відмінністю їх від сольових є використання цинку у вигляді порошку, що значно збільшує питому поверхню і зменшує ймовірність пасивації при великих розрядних струмах. Для сповільнення корозії цинку і зменшення саморозряду раніше досить широко використовували амальгамування. Після введення обмежень на застосування ртуті, користувалися цинком високої чистоти, легуванням певними металами і додаванням органічних інгібіторів.

Недоліком усіх гальванічних елементів є відносно низька напруга розімкнутого кола. Для підвищення напруги елемента необхідно використовувати катодні та анодні матеріали із максимально віддаленими значеннями потенціалів. Одним із таких елементів є літєвий елемент. Літій-йонний елемент як анодний матеріал містить металічний літій, але використання металів із сильно електронегативним потенціалом висуває вимоги до герметичності елемента і застосування неводних розчинників.

Найбільшого поширення у різноманітних електронних пристроях набули літій-йонні акумулятори. Перший такий акумулятор випустила фірма Sony у 1991 р. Такий акумулятор вміщує літій нанесений на алюмінієвий струмознімач, сепаратори і органічний електроліт. Як позитивні електроди до недавнього часу використовували оксиди літію із кобальтом або марганцем, але вони все більше витісняються літій-ферро-фосфатними, які є більш дешевими і нетоксичними. Літій-йонні акумулятори випускаються із системою контролю заряду і аварійними клапанами для скидання підвищеного тиску у аварійних ситуаціях і порушенні умов експлуатації.

Літій-полімерний акумулятор – ще більш досконала конструкція літій-йонного акумулятора. У якій електролітом є полімерний матеріал із включеннями желеподібного літій-провідного наповнювача. Силові літій-полімерні акумулятори можуть короткочасно видавати імпульси струму що у 10–40 разів перевищують значення номінальної ємності.

Більшість хімічних джерел струму вміщують у своєму складі токсичні складові, що вимагає розроблення способів їх утилізації. Останнім часом інтенсивно ведуться пошуки екологічно чистих джерел енергії.

До нових перспективних джерел енергії можна віднести: керований термоядерний синтез, геотермальна енергетика, біопаливо, воднева енергетика, нанопровідниковий акумулятор, іоністор, бездротове передавання енергії, сонячні батареї.

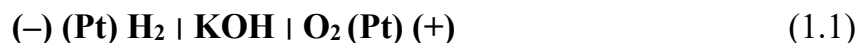
1.1. Будова хімічних джерел струму та їх електричні характеристики

Конструктивно виконання ХДС може бути самим різноманітним, але будь-який гальванічний елемент складається із двох електродів, розділених прошарком електроліту. Електродна реакція (відновлення або окиснення) перебігає на межі поділу фаз між електродом і електролітом. Окрім електронного провідника, електрод може містити різні фази, наприклад тверді реагенти, добавки які покращують працездатність електрода. Реагенти (окислювачі і відновники), що беруть участь у електродних реакціях називаються активними речовинами. Активні речовини разом із електролітом утворюють електрохімічну систему, яку умовно можна зобразити так:



Склад активних речовин електродів і електроліту позначається хімічними формулами. Активною речовиною негативного електрода слугує відновник, що віддає електрони. При розряді негативний електрод є анодом, тобто електродом на якому перебігають окиснювальні процеси. Активною речовиною позитивного електрода слугує окисник, що приймає електрони. При розряді позитивний електрод є катодом – електродом на якому перебігають відновлювальні процеси.

У тих випадках коли матеріал електронного провідника має істотний вплив на характеристики ХДС, доцільно його вказувати (у дужках, поряд із формулою активної речовини) у позначенні електрохімічної системи. Наприклад, позначення киснево-водневого паливного елемента із платиновими електродами-каталізаторами записують як:



Найпоширеніші ХДС із водними електролітами, потенціали електродів яких рівні або близькі до їх рівноважних значень.

Значення рівноважних потенціалів, за умов відмінних від стандартних можуть бути розраховані за рівнянням Нернста:

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}. \quad (1.2)$$

Для багатьох процесів необхідно знати не рівноважні, а компромісні значення безструмових потенціалів, що обумовлено перебігом на неполяризованому електроді спряжених електрохімічних реакцій. Значна різниця між компромісними та рівноважними потенціалами характерна, наприклад для металів схильних до пасивації (Mg, Al, Ti). Рівноважний потенціал не досягається на кисневому, гідразиновому, метанольному електродах. Нерівноважним є й окисдно–марганцевий електрод [1].

При порівнянні значень електрохімічних еквівалентів різних речовин видно, що для всіх окислювачів (за виключенням кисню) характерною є висока теоретична витрата активної речовини. Мінімальний електрохімічний еквівалент серед відновників має водень; малою теоретичною витратою виділяються метанол, гідразин, магній.

Термодинамічну стійкість активних речовин ХДС у водних розчинах характеризує положення їх рівноважних потенціалів відносно області термодинамічної стійкості води на діаграмі Пурбе (рис. 1.1) [1].

Із наведених даних видно, що потенціали більшості активних мас знаходяться зовні області термодинамічної стійкості води, отже при зберіганні таких електродів у водних розчинах можливий їх саморозряд із виділенням водню або кисню. Але всі наведені системи реалізовані у промислових ХДС, так як швидкість побічних реакцій дуже мала. Або використовують у резервних джерелах струму, які зберігаються без електроліту.

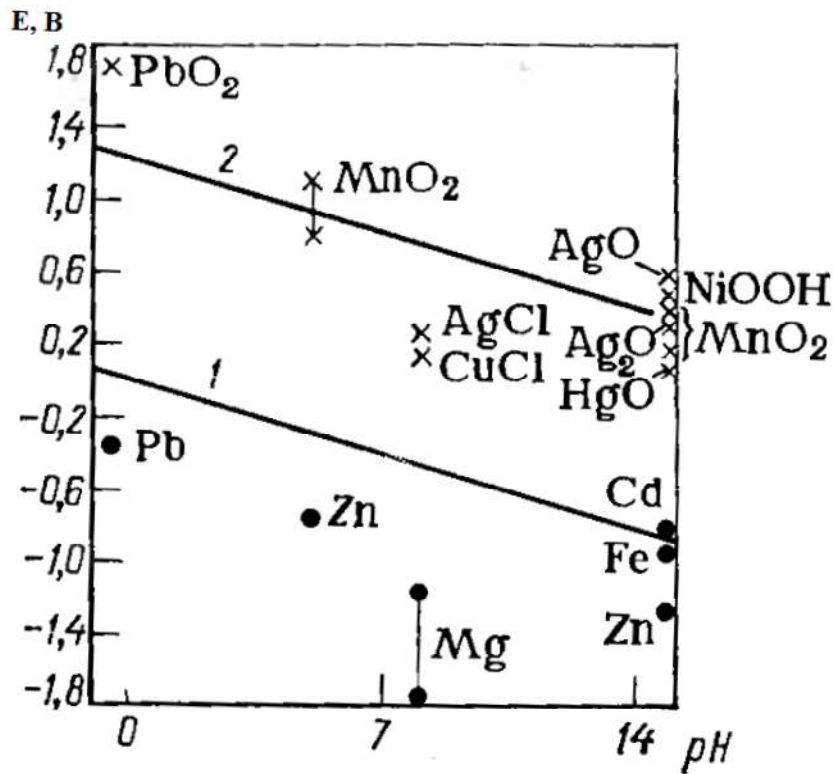


Рис. 1.1. Потенціали основних складових електродних мас на діаграмі Пурбе для води

Залежно від фазового стану активних речовин виділяють електроди з твердими, рідкими або газоподібними реагентами. Для покращення працездатності електрода тверді активні речовини часто використовують у складі так званих активних мас – сумішей із речовинами, що надають масі певні фізико–хімічні властивості. Як компоненти активних мас можуть бути використані:

- Електропровідні добавки (металічні, вугільні, графітові порошки).
- Різні зв’язуючі (КМЦ, фторопласт, поліетилен та ін.).
- Розширювачі – сполуки, що перешкоджають рекристалізації частинок активної речовини і тим самим сприяють збереженню високої істинної поверхні електрода.
- Інгібітори корозії (для порошкових металічних анодів).
- Активуючі добавки, що сприяють підвищенню коефіцієнта використання активної речовини та ін.

У елементах із рідкими і газоподібними реагентами матеріал електрода не витрачається, а лише виконує прискорювальну дію на перебіг електрохімічних реакцій (тобто виконує функції струмовідводу і каталізатора). У промислових та експериментальних ХДС використовують різні типи електролітів. Найбільш широко використовують електроліти водні розчини кислот і лугів; із сольових розчинів використовують розчини хлориду амонію і природна (морська або прісна) вода. Хоча природна вода має низьку електропровідність, її використання виправдане для деяких типів резервних ХДС, які зберігаються без електроліту [3].

Для підвищення робочої напруги та інших характеристик ХДС використовують також електроліти на основі неводних апротонних розчинників та йонні розплави. Максимальна електропровідність апротонних електролітів на 1–2 порядки нижче провідності водних електролітів, тому розрядні густини струму у таких елементах невеликі.

Майже в усіх ХДС із рідким електролітом використовують сепаратори які виконують такі функції:

- попередження внутрішніх коротких замикань між різнойменними електродами;
- механічне утримання активної маси на електродах;
- сповільнення росту дендритів;
- утримання електроліту капілярними силами поблизу поверхні електродів;
- зменшення саморозряду шляхом сповільнення масопереносу розчинених речовин до протилежних електродів.

Як сепаратори використовують мікро– і крупнопористі діафрагми і набухаючі мембрани.

Основні характеристики ХДС. Значення ЕРС ХДС визначається зміною енергії Гібса в результаті електрохімічного процесу:

$$E = - \Delta G / zF. \quad (1.3)$$

Згідно із рівнянням Гібса–Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.4)$$

Підставляючи відповідні значення отримаємо:

$$E = - \frac{\Delta H}{zF} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (1.5)$$

Рівняння (1.5) використовують для перевірки правильності прогнозованої реакції, що перебігає в ХДС. Величини ЕРС і похідної ЕРС від температури визначають експериментально, а потім розраховують ΔH . Рівність теплових ефектів розрахованих термодинамічно і за приведеним рівнянням, вказує на правильність прийнятої реакції.

Електрорушійна сила елемента може бути також визначена як різниця рівноважних потенціалів електродів:

$$E_T = E(+) - E(-). \quad (1.6)$$

Не у всіх електрохімічних системах досягається термодинамічно розрахована величина ЕРС. У багатьох випадках маємо справу із нерівноважними значеннями безструмових потенціалів електродів. Тому для характеристики ХДС широко використовують поняття напруга розімкнутого кола (НРК), яка є різницею безструмових потенціалів позитивного і негативного електродів:

$$U_{pk} = E(+) - E(-), \quad (1.7)$$

слід мати на увазі, що $U_{pk} \leq E_t$.

Напруга ХДС при розряді U_p менше НРК на абсолютну величину поляризації електродів η_+ і η_- і на величину падіння напруги на омичний опір:

$$U_p = U_{пл} - (\eta_+ + \eta_-) - I_p \cdot R_{ом}. \quad (1.8)$$

У той же час згідно із законом Ома

$$U_p = I_p \cdot R_{зл}, \quad (1.9)$$

де $R_{зл}$ – опір зовнішнього ланцюга під час розряду.

При заряді акумулятора $U_z > U_{pk}$. Залежність розрядної напруги від сили струму – розрядна характеристика ХДС, яка зазвичай має нелінійний характер. Внутрішній опір джерела струму визначається як:

$$R_{вн} = \frac{U_{pk} - E}{I}. \quad (1.10)$$

Внутрішній опір ХДС дорівнює сумі омичного опору ХДС $R_{ом}$ і поляризаційного опору його електродів $R_{пол}$:

$$R = R_{ом} + R_{пол} = R_{ом} + (\eta_+ + \eta_-)/I. \quad (1.11)$$

Оскільки у загальному варіанті між поляризацією і силою струму немає лінійної залежності, величини $R_{пол}$ і R залежать від сили струму.

Внутрішній опір ХДС змінюється у процесі розряду. Крім того, величина R залежить від розмірів і конструкції ХДС: чим більше розміри, тим менша величина R для ХДС однієї системи [4].

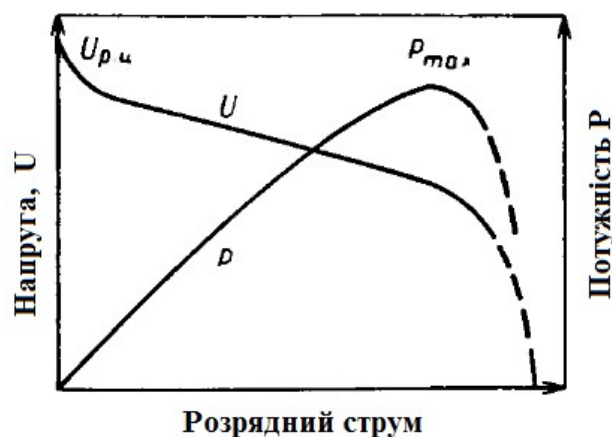


Рис. 1.2. Типова вольт-амперна крива і залежність потужності ХДС від навантаження

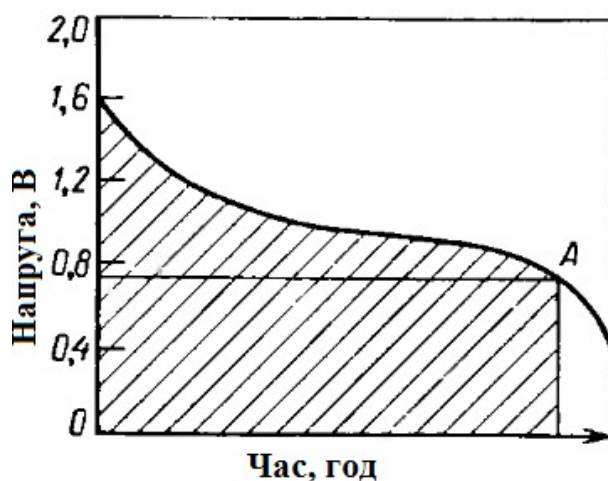


Рис. 1.3. Розрядна крива ХДС (точка А – кінцева розрядна напруга)

З метою зменшення омичного опору ХДС зменшують міжелектродну відстань та використовують матеріали й електроліти, які мають високу електропровідність. Якщо активні маси мають низьку електропровідність, в активну масу вводять електропровідні добавки (графіт, сажу, металічний порошок).

Для зниження поляризаційного опору використовують електроди з розвинутою поверхнею (порошкові, губчаті та ін.), комбінації активної речовини та електроліту з високими струмами обміну електродної реакції, підбирають електроліти у яких розчиняються продукти розряду.

За розрядною кривою визначають сталість розрядної напруги. Різке зниження напруги у кінці розряду може бути зумовлено: витратою активної

речовини хоча б одного з електродів; витратою електроліту; пасивацією одного з електродів; коротким замиканням між електродами. Поступове зниження напруги обумовлено зменшенням НРЛ; зростанням поляризації одного або декількох електродів з часом і зростанням омичного опору.

Характер розрядної кривої залежить від багатьох факторів, зокрема, від виду електрохімічної системи, конструкції та розмірів ХДС і режиму розряду. Під режимом розряду розуміють сукупність умов, при яких відбувається розряд ХДС: температуру навколишнього середовища та електроліту, силу розрядного струму або величину опору зовнішнього кола, вид розряду та допустиме кінцеве значення напруги нижче якого ХДС вважають розрядженим.

Потужність ХДС – кількість енергії, яку можна отримати від нього за одиницю часу:

$$N=U \cdot I \cdot t = I^2 \cdot R \cdot t. \quad (1.12)$$

Ємність – кількість електрики, що віддає ХДС до досягнення кінцевої напруги розряду. Якщо розряд ведуть при постійному значенні розрядного струму, тоді

$$Q = I \cdot t. \quad (1.13)$$

Якщо при постійному значенні зовнішнього опору:

$$Q_R = I\tau = \frac{U}{R} \tau = \frac{1}{R} \int_0^{\tau} U d\tau. \quad (1.14)$$

Ємність електрода пропорційна масі активної речовини і коефіцієнту використання і обернено пропорційна електрохімічному еквіваленту:

$$Q = \frac{M}{k_e} K_{\text{вик}}. \quad (1.15)$$

Саморозряд – втрата ємності ХДС, обумовлена перебігом самовільних процесів. До самовільних процесів відносять:

- взаємодію активних речовин електродів із електролітом;
- взаємодію активної речовини негативного електрода із окислювачами присутніми в ХДС (розчинений кисень повітря);
- взаємодію активних речовин електродів між собою через безпосередній контакт;
- рекристалізацію активної речовини порошкового електрода;
- розряд через дендрити;
- розряд через електроліт зовні корпусу ХДС.

Процеси саморозряду визначають термін зберігання ХДС (первинних) та термін їх роботи. Для акумуляторів є ще специфічні характеристики:

- віддача за ємністю;
- віддача за енергією;
- кількість циклів заряд–розряд.

Для порівняння різних ХДС використовують питомі характеристики – відношення основних характеристик до маси або об'єму ХДС [5].

1.2. Марганець–цинкові первинні хімічні джерела струму

Марганець–цинкові елементи і батареї є найбільш поширеними ХДС. Розрізняють елементи із сольовим електролітом, вперше розроблені Лекланше у 1865 р., і з лужним електролітом, запропоновані у 1912 р., але вперше випущені у промисловому масштабі лише у 1949 р. Лужні МЦ елементи переважають елементи Лекланше за допустимою інтенсивністю розряду, працездатності при низьких температурах, питомій енергії і збереженості заряду. Вони дорожчі ніж елементи із сольовим електролітом, але вартість одиниці енергії у них приблизно однакова та є найменшою для первинних ХДС.

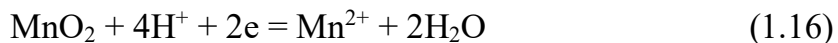
Марганець–цинкові ХДС широко використовують для живлення автономних радіотехнічних пристроїв, освітлювальних пристроїв та для інших споживачів із низькими струмами.

Електрохімічна система елемента із сольовим електролітом:



В елементах деяких типів до складу електролітів вводять також хлорид кальцію. Концентрація розчинів, які використовують при виробництві елементів 4–23 % хлориду амонію, до 32 % хлориду цинку і до 27 % хлориду кальцію. Через гідроліз цих солей електроліт має слабокислу реакцію рН близько 5.

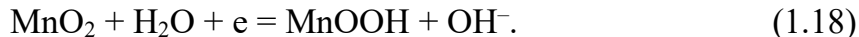
На катоді у разі відновлення MnO_2 у слабокислому середовищі спочатку утворюються іони Mn^{2+} :



Ця реакція супроводжується підлужуванням прикатодного шару; у нейтральному і лужному середовищі іони Mn^{2+} нестійкі і під час взаємодії із MnO_2 утворюють манганіт:

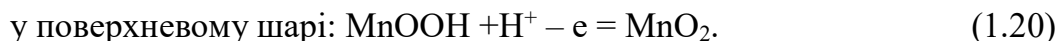


Сумарна реакція:



У нейтральних і лужних середовищах відновлення MnO_2 відбувається у твердій фазі без переходу іонів марганцю в розчин. При розряді відбувається безперервна зміна складу кристалічної ґратки – заміна частини іонів O^{2-} на іони OH^- , що можливо завдяки близькості параметрів кристалічних ґраток MnO_2 і MnOOH . У результаті цього утворюється фаза змінного складу $y\text{MnOOH} \cdot (1-y)\text{MnO}_2$, причому із розрядом активність MnO_2 у поверхневих шарах зерен оксиду знижується, що призводить згідно з рівнянням Нернста до зменшення потенціалу електрода.

Невисока буферна ємність слабокислих і нейтральних розчинів приводить до різкого зростання активності гідроксидних іонів у прикатодному шарі (рН зростає до 8–10) і додаткового зменшення потенціалу. Зазвичай МЦ ХДС експлуатують у переривчастому режимі розряду. У період коли елемент не працює за рахунок дифузійних процесів відбувається вирівнювання концентрації MnO_2 в зернах активної речовини. Рушійною силою дифузії є градієнт концентрації (за протонами) між зовнішньою і внутрішньою частиною зерна:



Унаслідок вирівнювання концентрації частково відновлюється потенціал катода і підвищується напруга ХДС після періоду відпочинку.

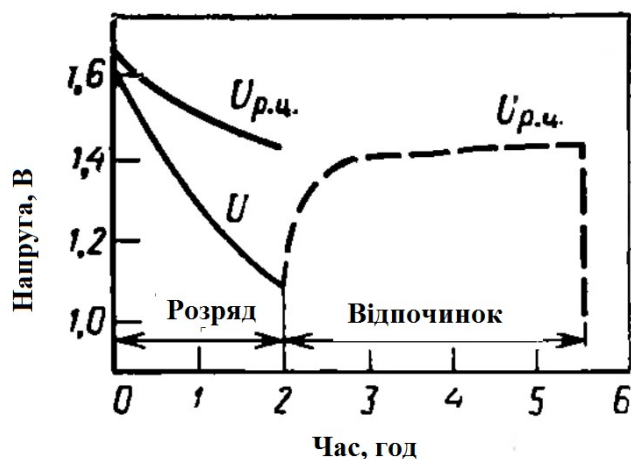
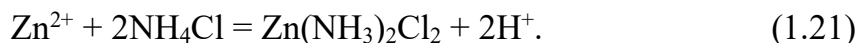
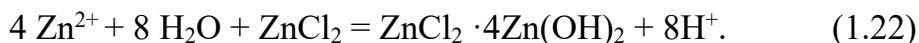


Рис. 1.4. Розрядна крива марганець–цинкового елемента із фазою «відпочинку»

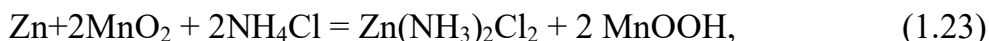
Первинними продуктами розряду цинкового аноду є іони цинку Zn^{2+} . Дифундуючи в об'єм електроліту і далі до катода іони Zn^{2+} вступають у вторинні реакції з утворенням важкорозчинних сполук. При глибоких розрядах позитивного електрода можливе відновлення $MnOOH$ до $Mn(OH)_2$, яке не супроводжується утворенням твердих розчинів. За концентрації хлориду амонію більше 7–10 % зазвичай утворюється аміакат цинку:



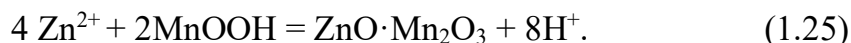
У міру зменшення концентрації хлориду амонію все більшу роль відіграє реакція гідролізу, що перебігає у зоні із підвищеним рН і призводить до осадження важкорозчинних оксихлоридів:



Сумарні струмоутворюючі реакції можна записати у вигляді:

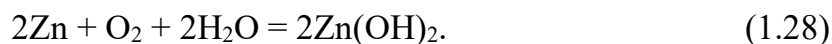
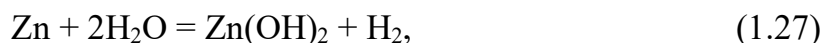


Під час роботи таких джерел струму, крім утворення аміаку й оксихлориду цинку, можливе осадження важкорозчинного гетероліту:

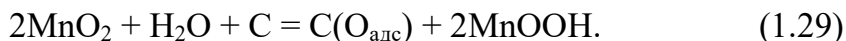


Утворення важкорозчинних сполук призводить до часткового екранування поверхні електродів і до збільшення внутрішнього опору МЦ ХДС.

Для марганець-цинкових хімічних джерел струму із сольовим електролітом характерний значний саморозряд (до 30 % за рік), що обумовлений взаємодією цинку із хлоридом амонію, водою і розчиненим киснем із наступним утворенням важкорозчинних пасивних плівок:



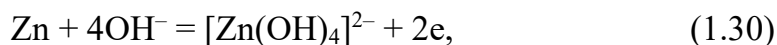
У міру витрати розчиненого кисню в електроліт поступають нові порції кисню, що утворюються при саморозряді катода, який перебігає з дуже малою швидкістю:



Електрохімічна система МЦ елемента із лужним електролітом.

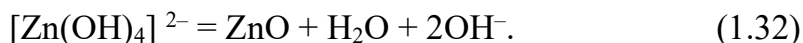


Розряд діоксидно–марганцевого електрода у лужних електролітах такий же як і для сольових елементів. Робота ж цинкового електрода характеризується рядом особливостей. При надлишку лугу у результаті анодної реакції (первинний процес):

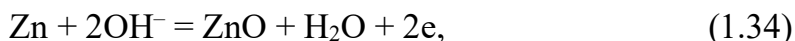
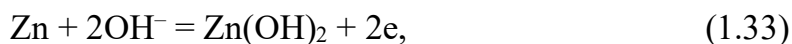


утворюється цинкат калію, який добре розчинний.

Після досягнення концентрації насиченого розчину (2 М) розпочинається його розпад із виділенням в осад гідроксиду і оксиду цинку (розчинність оксиду у 2 рази нижче ніж гідроксиду):



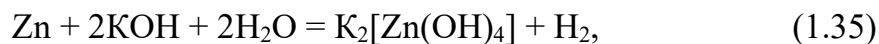
У насиченому цинкатному розчині реакція перебігає за рівняннями:



вторинний процес [23].

Якщо іонізація цинку відбувається відповідно до вторинного процесу, витрата лугу зменшується у 2 рази порівняно із первинним процесом, але реакція супроводжується утворенням важкорозчинної сполуки, тому цинковий анод схильний до пасивації; використання гладенького анода можливо лише при дуже малих густинах струму. Використання ж порошкового анода із розвинутою поверхнею дозволяє вести розряд при високих габаритних густинах струму ($1\text{кА}/\text{м}^2$) [4].

Під час виготовлення марганець-цинкових ХДС із лужним електролітом його вводять уже із певним вмістом цинкату, тому корозія порошкового цинку:



перебігає із малою швидкістю (саморозряд не перевищує 10% в рік).

У марганець-цинкових хімічних джерел струму із лужним електролітом використовується вторинний анодний процес. Сумарна струмоутворювальна реакція відбувається без витрати лугу:



За умови розряду малими густинами струму спостерігається пересичення розчину цинкат-іонами, які є нестабільними і розпадаються з утворенням оксиду цинку який характеризується порушеною кристалічною ґраткою (старіння електроліту). Такий оксид цинку має електронну провідність, що призводить до внутрішніх міжелектродних закорочень. Для зменшення старіння в електроліт вводять силікат-іони або катіони літію [5].

1.3. Порівняльні характеристики марганець–цинкових елементів та технологія їх виготовлення

Елементи із сольовим електролітом випускають ємністю від 0,01 до 600 А·год; в основному виготовляють малогабаритні елементи із ємністю близько 5 А·год. Напруга розімкненого кола свіжовиготовлених елементів від 1,55 до 1,85 В і залежить від типу використаного діоксиду марганцю і складу активної маси; значення НРЛ знижується в міру розряду. Початкова напруга за малих струмів розряду становить 1,6–1,65 В, за великих 1,2–1,3 В. Кінцева напруга залежить від режиму розряду і складає 0,7–1,0 В.

Для марганець–цинкових елементів із сольовим електролітом характерна залежність розрядної ємності від струму і температури, а також нестабільність струму за умов розряджання.

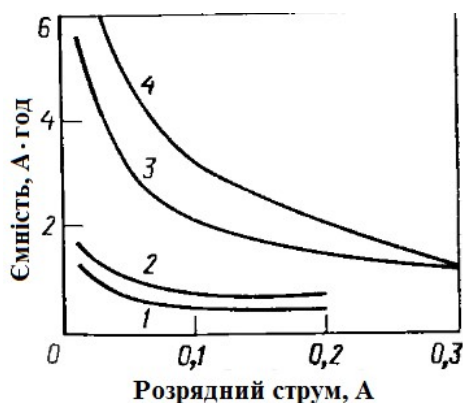
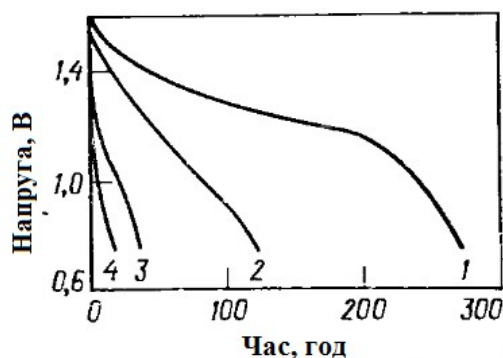


Рис. 1.5. Залежність ємності циліндричних МЦ елементів 336 (1), 343 (2) і 373 (3, 4) від величини розрядного струму



1 – 20 °С; 2 – 0 °С; 3 – мінус 20 °С; 4 – мінус 40 °С.

Рис. 1.6. Розрядні криві елемента 373 «Марс» при різних температурах і струмі розряду 0,02 А

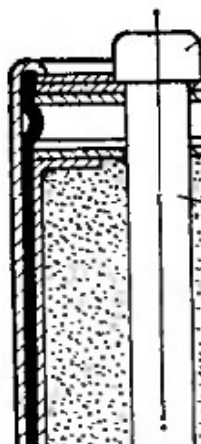
Ємність при переривчастому режимі розряду, як правило, вища ніж при безперервному. Лужні марганець-цинкові елементи мають порівняно нижче значення напруги розімкненого кола (1,5–1,7 В), але через більшу стабільність потенціалу катода і вищу його електропровідність розрядна напруга лужних елементів вища і стабільніша, ніж сольових.



Рис. 1.7. Порівняльні розрядні криві МЦ елементів 373 із сольовим (1) і лужним (2) електролітом (струм розряду 0,25 А)

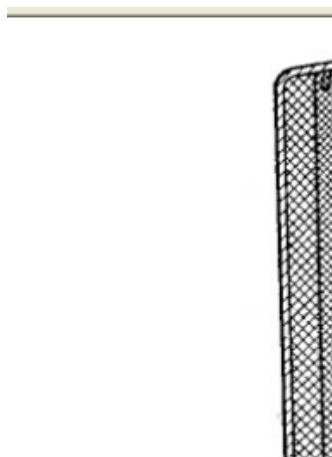
Внутрішній опір лужних елементів у 10–20 разів нижчий, ніж сольових. При їх виготовленні активної маси цинку можна закласти у 1,5 рази більше, тому вони переважають сольові за питомою енергією. При малих розрядних струмах співвідношення ємностей дорівнює 1,5 а при підвищених струмах і безперервному режимі розряду воно становить 3–6 [3].

Додаткове збільшення ємності марганець-цинкових хімічних джерел струму можливе у разі використання кисню повітря як активної речовини, що працює паралельно з діоксидом марганцю. Промислово випускають марганець-цинкові елементи стаканчикової і галетної конструкцій. Будова циліндричного стаканчикового елемента 373 «Марс» із сольовим електролітом (рис. 1.8 – 1.9).



1 – ковпачок; 2 – декоративна шайба; 3 – бітумна композиція; 4,6 – картонні шайби;
5 – газовий простір; 7 – вугільний стержень; 8 – активна маса позитивного електрода;
9 – футляр; 10 пастова діафрагма; 11 – картонна чашечка; 12 – негативний електрод

Рис. 1.8. Будова сольового марганець–цинкового елемента



1 – прокладка; 2 – активна маса; 3 – пастова діафрагма; 4 – корпус; 5 – струмовідвід
негативного електрода; 6 – активна маса позитивного електрода; 7 – кришка;
8 – поліетиленове кільце

Рис. 1.9. Будова лужного марганець–цинкового елемента

Позитивний електрод елемента становить собою вугільний стрижень 7 із напресованою на нього активною масою 8 (агломерат). На верхню частину вугільного стержня надівають металічний ковпачок 1. Цинковий циліндричний

стакан 12 є одночасно і негативним електродом і корпусом елемента. Сепаратор 10 – карточка із кабельного паперу, просочена електролітом; на одну сторону картки обернену до цинкового електрода нанесений загущений електроліт. Картонна чашечка 11 попереджує коротке замикання у нижній частині елемента [4].

У верхній частині розміщені 2 картонні шайби 4, 6, просочені парафіново–каніфольною композицією. Верх заізований бітумною композицією, що герметизує елемент і попереджує висихання електроліту. У газовому просторі накопичується водень або аміак, які можуть утворюватись при розряді. Іншу шайбу заливають зверху ізолюючою композицією 3 на основі бітуму для герметизації елемента і попередження висихання електроліту.

Елементи із лужним електролітом відрізняються наявністю порошкового анода, що обумовлює конструктивні відмінності. Активна маса позитивного електрода 6 запресована по периферійній частині елемента і щільно прилягає до стінки корпуса 4, який представляє собою сталевий нікельований стакан із контактним виступом у верхній частині. Негативний електрод 2, виготовлений із суміші цинкового порошку із загущеним електролітом, розміщений у центральній частині елемента. Вкритий оловом струмовідвід негативного електрода розміщений у центральній частині елемента. Між електродами розміщена діафрагма 3 – загущений крохмалем лужний електроліт.

Для створення компактних батарей з високою напругою використовують елементи галетної конструкції із сольовим електролітом (рис. 1.10).

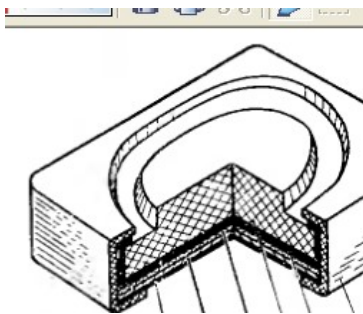


Рис. 1.10. Будова марганець–цинкового елемента галетної конструкції

Негативний електрод галетного елемента представляє собою цинкову пластину 2, на яку нанесено електропровідний шар із графіту та звязуючого. Цей шар є струмовідводом для позитивного електрода сусіднього елемента і в той же час попереджує саморозряд, який відбувався би при безпосередньому контакті цинку і діоксиду марганцю. Електроліт 3 має пастоподібну консистенцію. Позитивна маса спресована у вигляді брикету 4.

Галетні батареї набагато дешевші батарей стаканчикової конструкції, оскільки скорочується витрата матеріалів на їх виготовлення (не потрібні вугільні стержні і бітумна герметизуюча композиція, на 64% знижується витрата цинку) [2].

Технологія виготовлення марганець–цинкових елементів і батарей

Виробництво цих елементів включає операції виготовлення агломератної маси, позитивних і негативних електродів, електролітів, діафрагм і складання та маркування елементів та батарей (рис. 1.11).

Агломератна суміш марганець–цинкового елемента складається з діоксиду марганцю, хлориду амонію, графіту, сажі та електроліту. У виробництві марганець–цинкових хімічних джерел струму використовують три різновиди діоксиду марганцю β - MnO_2 (піролюзит) і γ - MnO_2 у вигляді активного піролюзиту (ГАП) і електролітичний діоксид марганцю (ЕДМ). Усі ці різновиди впливають на активність (потенціал, коефіцієнт використання) діоксиду марганцю при розряді елемента. Найменш активним матеріалом є природня руда піролюзит (питома поверхня 8–10 м²/г). більшу активність має ГАП (15–35 м²/г), який отримують прокалюванням піролюзиту з наступною обробкою сірчаною кислотою. Найбільш активним є ЕДМ, що пов'язано із його чистотою і значною питомою поверхнею (28–45 м²/г) і малим опором.

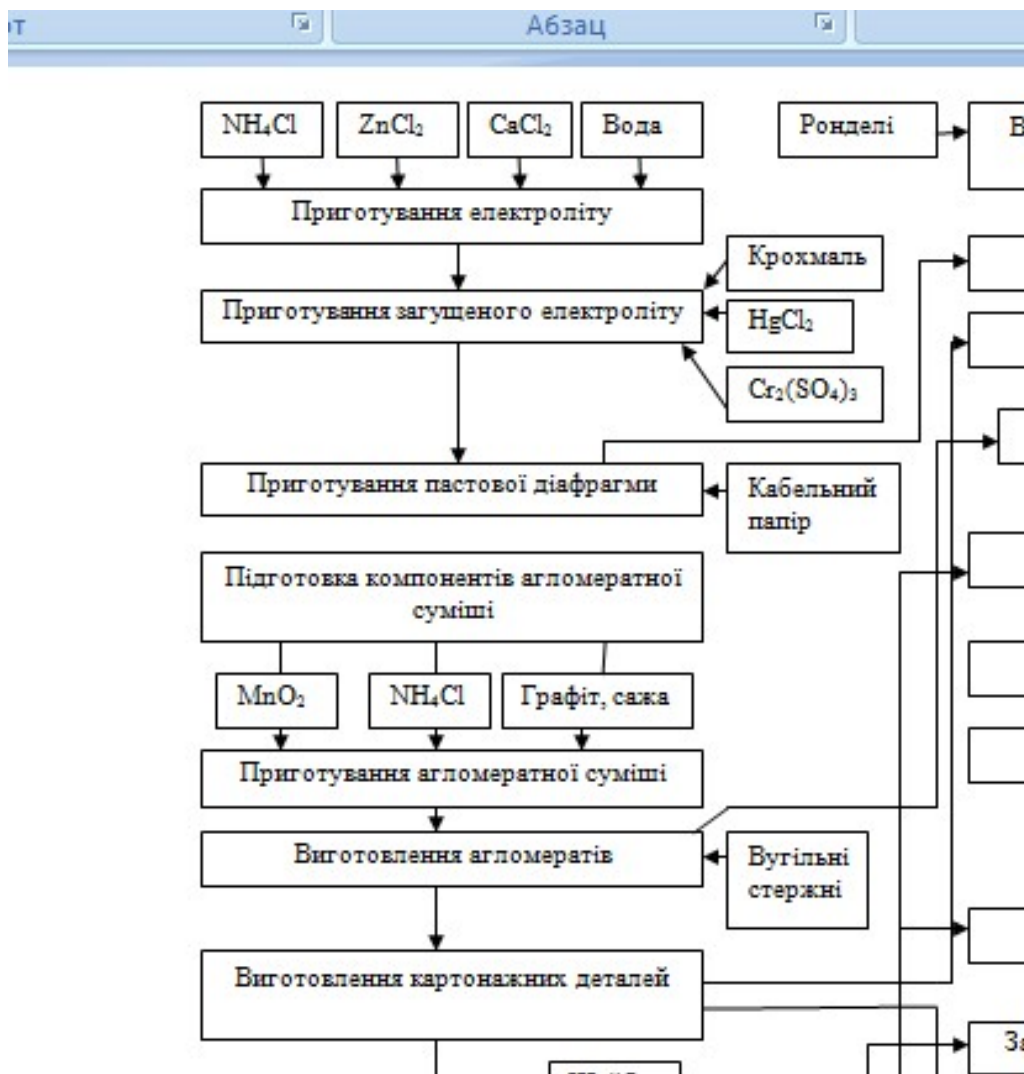


Рис. 1.11. Схема виробництва елементів типу 373

Але основною причиною більш високої активності ЕДМ є наявність у його структурі великої кількості хемосорбованої води, що полегшує дифузію протонів. Електролітичний діоксин марганцю отримують із низькосортних руд шляхом випалювання руди до моно оксиду марганцю, розчинення його у сірчаній кислоті і окиснення сульфату марганцю на свинцевих або титанових анодах до діоксиду марганцю.

Ємність марганець-цинкових елементів залежить від співвідношення вуглецевих матеріалів і діоксиду марганцю (оптимально від 1:3 до 1:6), при якому електричний опір суміші відносно низький а віддача за ємністю максимальна. При вмісті діоксиду марганцю більше 87 % різко зростає опір

суміші через порушення контакту між частинками діоксиду марганцю і вуглецевими матеріалами. Сажа є електролітутримуючою добавкою, так як адсорбує велику кількість електроліту. Це призводить до зниження концентраційної поляризації позитивного електрода. Хлорид амонію вводять до складу активної маси для підтримання постійної концентрації електроліту у порах електрода.

Агломератну масу зволожують електролітом для покращення пресування і збільшення площі контакту активної речовини з електролітом. Вміст води у агломератній масі 13–19 %. Перед приготуванням агломератної маси діоксид марганцю просушують у барабанній сушильній печі до вологості 2–3 %, розмелюють до дисперсності 50–80 мкм. Хлорид амонію теж подрібнюють і просіюють. Усі тверді компоненти у певних пропорціях подають у змішувач і зволожують електролітом. Агломератну масу напресовують на вугільні стержні з допомогою ексцентрикових пресів. Для виготовлення анодів елементів використовують цинк високої чистоти (Ц-0 або Ц-1), із вмістом цинку не менше 99,95 %.

Електроліти є двох типів – ті, які безпосередньо вводяться у активну масу та для просочення паперової діафрагми, у які додатково додають крохмал. Хлорид амонію бере безпосередню участь у електродній реакції та стабілізує рН при низьких густинах струму. Хлорид кальцію знижує температуру замерзання електроліту. Хлорид цинку сприяє застиганню електроліту і попереджує гниття крохмалю. Хлорид ртуті – інгібітор корозії цинку. Відновлюючись на поверхні цинку до металічної ртуті він збільшує перенапругу виділення водню і зменшує саморозряд [22].

Технологія виготовлення лужних марганець–цинкових елементів має певні відмінності. Активна маса позитивного електрода складається зазвичай із ЕДМ, графіту і лужного електроліту. Електропровідність лужного електроліту вища, ніж сольового, тому не обов'язково вводити сажу. У результаті цього закладання активної маси може бути збільшено у 1,5 рази порівняно із сольовим елементом [4].

Негативний електрод у вигляді пасти з розвинутою межею електрод/електроліт. Паста складається із цинкового порошку, інгібітора корозії, лужного електроліту і загусника. Електроліт складається із 680–760 г/дм³ КОН і 40–60 г/дм³ оксиду цинку.

Складання лужних циліндричних елементів проводять у наступній послідовності. Спочатку позитивну активну масу напресовують на стальний нікельований корпус. Потім вставляють сепаратор, через коаксіально розміщені трубки видавлюють загущений електроліт 3 і пастований цинк 2, і одночасно встановлюють струмовідвід негативного електрода 5; потім в елемент встановлюють попередньо армовану поліетиленом 8 кришку 7 і завальцовують край [5].

1.4. Окисно–ртутні первинні хімічні джерела струму

Сучасні ртутно–цинкові (РЦ) елементи електрохімічної системи:



були розроблені Рубеном у 40–х роках 20 ст. Такі елементи працюють із мінімальною кількістю електроліту, тому процес на цинковому електроді аналогічний процесу, що перебігає на порошковому цинковому електроді. На позитивному електроді відбувається відновлення оксиду ртуті з утворенням, на відміну від електрода із діоксидом марганцю, самостійної фази із доброю електропровідністю:



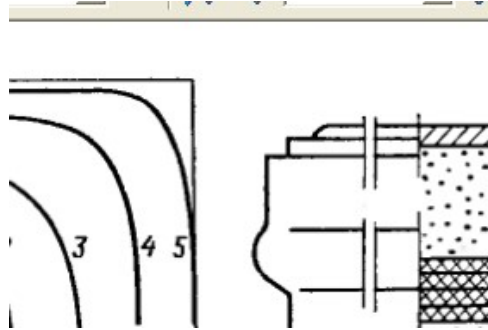
Через ці причини потенціал окисно–ртутного електрода (як і порошкового цинкового) при розряді достатньо стабільний.

Елементарна реакція перебігає без витрати електроліту:



Величини електрорушійної сили і напруги розімкненого кола співпадають і складають 1,350–1,354 В. Перевагами РЦ елементів є стабільність ЕРС (зміна на більше 0,2 % на рік) і напруга; висока питома енергія (особливо об'ємна) – 300 кВт·год/м³ і 100 Вт·год/кг; малий саморозряд (1 % на рік) і тривала збереженість; високий коефіцієнт використання активних мас (близько 100 % для цинку, і 90 % для оксиду ртуті); працездатність у широкому інтервалі температур (до 70 °С); герметичність. Недоліками РЦ елементів є погана працездатність за низьких температур, дороговизна і дефіцитність сировини катода, екологічна небезпека. Все це обмежує області їх використання.

Ртутно-цинкові елементи використовують для живлення наукової апаратури (як джерела опорної напруги) і побутових пристроїв, мініатюрній медичній апаратурі (радіо капсули для дослідження ШКТ, електрокардіостимулятори та ін.) слухових апаратів, калькуляторів і т.д.



1 – кришка; 2 – гумове кільце; 3 – негативний електрод; 4 – діафрагми; 5 – позитивний електрод; 6 – корпус

Рис. 1.12. Ртутно-цинковий елемент гудзикового типу



1 – 10 Ом; 2 – 25 Ом; 3 – 45 Ом; 4 – 100 Ом; 5 – 500 Ом

Рис. 1.13. Розрядні криві елемента РЦ 53 при 20°C і різному опорі зовнішнього ланцюга

Ртутно-цинковий елемент має гудзикову або циліндричну конструкцію. Активна маса позитивного електрода (5) складається із 85–95 % червоного оксиду ртуті та 5–15 % графіту. Позитивний електрод запресований у нікельований сталевий корпус (6). Анодом (3) слугує амальгамований цинковий порошок, що вміщує 10 % ртуті. Анод запресований у покриту оловом сталеву кришку (1). Між електродами розміщені діафрагми (4) із лугостійкого паперу, просоченого концентрованим розчином (480–600 г/л)

розчином КОН, насиченим оксидом цинку. Гумове кільце (2) ізолює струмовідводи електродів один від одного і герметизує елемент. Обмежувачем ємності РЦ елемента є негативний електрод. Якщо обмежуючим встановити позитивний електрод, то після повного його відновлення на катоді при включеному зовнішньому навантаженні розпочалось би руйнування електроліту із виділенням водню, що призвело б до руйнування елемента. У СРСР для фотокіноапаратури випускались дисковові ртутно–цинкові елементи РЦ–53 і РЦ–55 (табл. 1.1) [10].

Таблиця 1.1

Порівняльна характеристика ртутно–цинкових елементів

Назва елемента	Діаметр, мм	Висота, мм	Напруга, В	Ємність, А·год	Використання
РЦ–53 РЦ–53М	15,6	6,3	1,25	0,25 0,32	фотоапарати, фотоекспонетри, слухові апарати
РЦ–55	15,6	12,5	1,36	0,5	Кінокамери «Красногорск»
Д–0,06	15,6	6,4	1,25	0,06	нікель–кадмієвий акумулятор замена елемента РЦ–53
PX–625	15,6	6,6	1,52	0,11	Сучасна заміна елемента РЦ–53 Варіанти: GP LR9 PX625A, Duracell PX625, Panasonic MR9, Kodak KX625, UCAR EPX625, Berec PX625, Ray–O–Vac RPX625

На початку розряду на кривій Е–т спостерігається короткочасний спад напруги, зумовлений кристалізаційною поляризацією при утворенні перших мікрокрапель ртуті. У подальшому катодний потенціал зберігає стабільність до кінця розряду, оскільки поляризація електрода мала, а омичні втрати напруги в активній масі з перетворенням оксиду ртуті у металічну ртуть знижуються. Збереженість заряду елемента визначається саморозрядом цинкового електрода, причому лімітуючою стадією є катодна реакція відновлення води до водню.

Елемент повинен зберігати герметичність впродовж декількох років, тому швидкість саморозряду повинна бути настільки низькою, щоб не створювався надлишковий тиск, здатний розгерметизувати елемент. Для зниження швидкості саморозряду цинкового анода використовують наступні заходи: використовують особливо чистий цинк; із метою підвищення водневої перенапруги цинк зазвичай амальгамують; подавляють виділення водню на поверхні інших металів, що контактують із цинковим анодом; у якості електроліту використовують розчин КОН високої концентрації, який попередньо насичують цинкато калію; структуру активної маси негативного електрода створюють достатньо грубо дисперсною, для цього використовують цинкові ошурки або цинковий порошок крупних фракцій.

У ртутно–цинкових елементах у якості електроліту використовують розчин КОН високого ступеня чистоти, у який попередньо вводять оксид цинку для утворення цинкату калію. Іноді у розчин додають діоксид кремнію, що сповільнює старіння електроліту, попереджуючи передчасний розпад тетрагідроксоцинкату калію. Електроліт просочує електродні активні маси і сепаратор–діафрагму. Діафрагма 9 складається із 2–4 шарів лугостійкого паперу, що має високу пористість і гідрофільність та вбирає до восьмикратного об'єму електроліту, щільно заповнюючи весь між електродний простір.

Ртутно–цинкові елементи використовують не тільки індивідуально, але і у складі батарей. Для цього їх комплектують у секції по 2–10 штук, з'єднуючи з допомогою нікелевої стрічки. Корпусом секції слугує трубка із багат шарової полімерної плівки [10].

Основною перевагою ртутно–цинкових елементів є їх малогабаритність. Питома енергія на одиницю маси не дуже велика – 100–120 Вт·год/кг. Але завдяки високій середній густині, питома енергія на одиницю об'єму вища ніж у інших джерел струму із водним електролітом, і складає 400–500 кВт·год/м³ (всі дані відносяться до $i_p \leq 0,02$). Тому їх використовують передусім у малогабаритних пристроях: ручних годинниках, мікрокалькуляторах і т ін.

Іншою перевагою є гарна збереженість: при зберіганні впродовж 3–5 років втрати ємності складают 5–15 %. Допускається зберігання при високих температурах, наприклад 3 місяці при температурі +50 °С і короткочасно навіть при +70 °С [22].

Ртутно–цинкові елементи відрізняються високою механічною міцністю, вони стійкі до вібрацій, ударів, відцентрового прискорення. Вони також працездатні в умовах як підвищеного тиску (до 10^6 Па), так і глибокого вакууму (близько 10^{-4} Па), для них допустима 98 % вологість. Питома енергія кращих зразків досягає 110 Вт·год/кг, або близько 400 Вт·год/л; термін служби 3–5 років при саморозряді за три роки не вище 10 % (20 °С). Недоліками елементів є їх низька технологічність, а також висока вартість, обумовлена використанням дорогої і дефіцитної ртуті та її оксиду. Виробництво РЦ елементів пов'язане із використанням токсичних речовин та вимагає спеціальних заходів техніки безпеки [11].

1.5. Первинні хімічні джерела струму з магнієвими анодами та з літієвими анодами

Для використання високоактивних металів, таких як магній або літій у ХДС необхідно у якості електролітів використовувати неводні розчинники. Так як активні метали взаємодіють із водою, що призводить до високого саморозряду і неможливості створення герметичних елементів. Використання неводних електролітів дозволяє використовувати високоактивні аноди, за рахунок яких значно зростає напруга елемента і питома енергія ХДС. Найбільш перспективним анодним матеріалом є літій. У розчинах літієвих солей сильних кислот у органічних розчинниках літій знаходиться у напівпасивному стані.

У якості катодних матеріалів у таких джерелах струму використовують фториди, хлориди та оксиди ряду металів (срібло, мідь, нікель, кобальт, ртуть та ін.). Велику практичну цінність представляє розроблений у Японії катод із фторованого вуглецю $(CF_x)_n$. Значення n змінюється від 0,13 до 2. Фторвуглець отримують фторуванням штучного графіту, коксу, ацетиленової сажі у атмосфері фтору 250–450 °С впродовж 1 год. У фторвуглецю атоми фтору розміщуються між шарами графіту і ковалентно зв'язані із атомами вуглецю. Відновлення поліфторвуглецю відбувається за рівнянням



Магнієві елементи – це в основному резервні джерела струму. Негативний електрод такого елемента складається із чистого магнію або його сплаву із алюмінієм. Позитивний електрод складається із хлоридів срібла, свинцю або міді. Електроліт – морська вода. ЕРС таких елементів складає 1–1,65 В. випускають і зберігають їх у сухому вигляді; перед експлуатацією занурюють в електроліт [4].

Інший тип елемента – вісмутисто–магнієвий елемент – хімічне джерело струму. Анодом слугує магній, катод – оксид вісмуту, електроліт – водний

розчин броміду магнію. Він має високу енергоємність і напругу розімкнутого кола 1,97–2,0 В.

Марганцево–магнієвий елемент – первинне ХДС, анод – магній, катод – двоокис марганцю із графітом, електроліт – водний розчин броміду магнію.

Літієві джерела струму – сучасні автономні джерела живлення для різноманітної електрорадіоапаратури. Для сучасної промислової електроніки необхідні потужні і енергоємні джерела живлення. Ні сольові ні лужні елементи не відповідають висунутим вимогам. Вони не мають достатніх запасів енергії, не здатні видавати потужні імпульси, у них короткий термін життя, високий саморозряд, і їх напруга залежить від величини залишкової ємності. Найбільш придатними для використання у цьому випадку є літієві ХДС, які не мають вищевказаних мінусів.

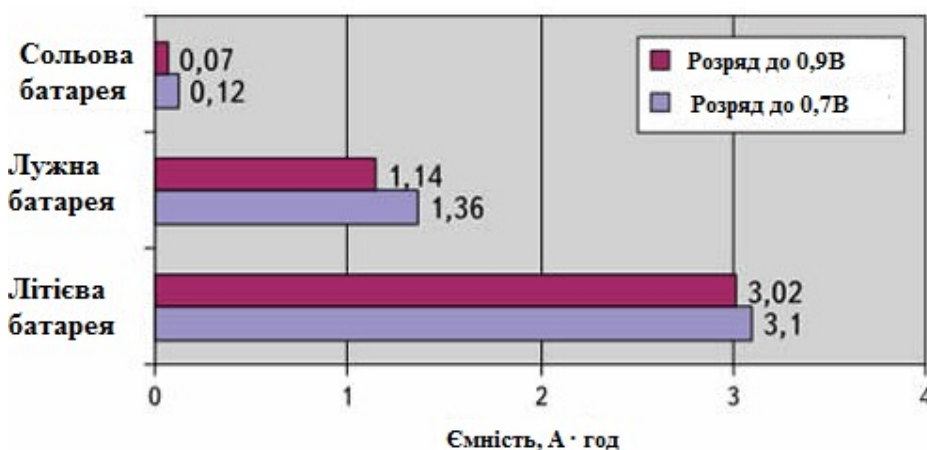


Рис. 1.14. Діаграма розряду постійним струмом 750 мА

Основними вимогами, що пред'являють до хімічних джерел струму – якомога більш високі значення напруги і питомої енергії, тому використання літію у якості анодного матеріалу є виправданим і дуже привабливим. Літій має найбільш негативне значення потенціалу, що забезпечує максимальне значення напруги у сполученні із різними катодними матеріалами.

Крім того, найбільша питома енергія літію обумовлює максимальну ємність подібних елементів. Вперше цікавість щодо розробки елементів

живлення із літєвим анодом з'явилась у 60-х рр. минулого століття. Традиційне використання водних електролітів, а також недорогих металів у якості катода призвело до виникнення ХДС, загальну схему яких подано на рис.1.15.

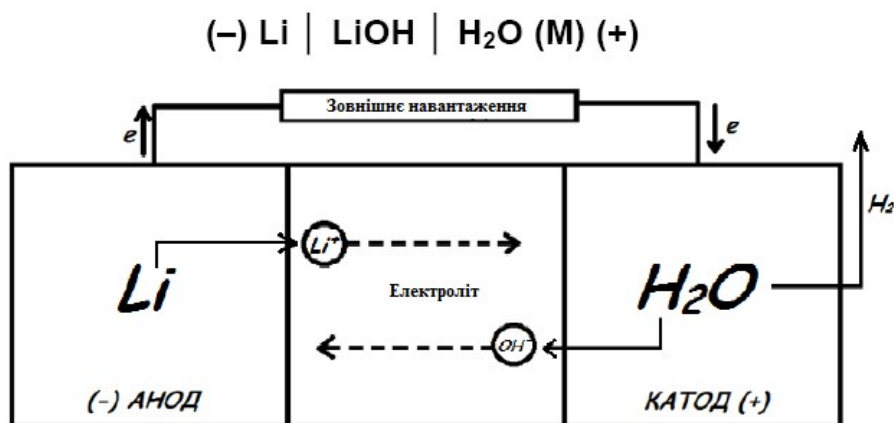
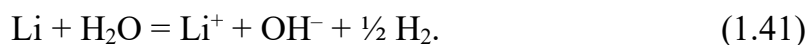


Рис. 1.15. Схема роботи джерела струму із літєвим анодом

На лівому електроді – аноді відбувається іонізація літію. На правому – катоді із малоактивного металу відбувається відновлення водню із води



Сумарна струмоутворююча реакція:



Яка описує взаємодію лужного металу із водою. Але за рахунок просторового розділення процесів відновлення водню і окиснення літію, ефект такої взаємодії виражається не у виді тепла, а у напрямленому русі електронів [4].

У той же час хімічна реакція також перебігає, але досить повільно. У зв'язку із цим такі ХДС виготовляють у вигляді резервних елементів, які

зберігають без електроліту – розчину гідроксиду літію, який утворюється в елементах самовільно при їх заповненні морською водою, наприклад, при запуску сигнальних пристроїв, рятувальних засобів, занурювальних апаратів і торпед. Такі ХДС мають високу питому енергію та забезпечують високі розрядні струми, але можуть працювати лише декілька годин, через швидку витрату літію. Літієві ХДС із тривалою дією вдалось створити лише із використанням неводних розчинників.

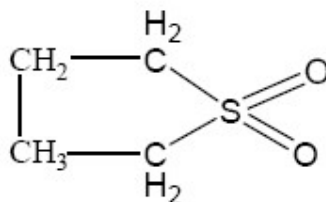
Основною вимогою до розчинників у літієвих ХДС є стійкість к у них літію і можливість утворення концентровані і високо електропровідні розчини літієвих солей. При термодинамічних розрахунках встановлено, що у якості розчинника можна використовувати будь які речовини крім води і спиртів. Літій у більшості газів і неводних розчинів пасивується вкриваючись тонкою плівкою оксиду, карбонату, галогенідів та інших сполук. Ці речовини представляють собою тверді електроліти, які мають йонну електропровідність, і тому утворення таких пасивних шарів не перешкоджає розряду елементів із літієвим анодом, але значно знижує їх саморозряд.

Окрім цього, стійкість літію забезпечується дотриманням вимог до чистоти розчинника і солей для електроліту. Допустимий вміст домішок, у тому числі води, складає тисячні долі відсотка. Якщо джерело струму повністю герметичне, щоб не допустити попадання вологи і домішок із навколишнього середовища, то у контакті із чистими електролітами літій може зберігатись десятиліттями. Для багатьох літієвих ХДС гарантований термін зберігання складає 10–15 років [5].

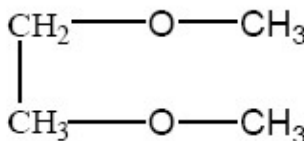
Виконання ж вимог щодо можливості утворювати висококонцентровані електропровідні неводні розчини літієвих солей є більш складною проблемою. Гідроксид літію і прості літієві солі взагалі нерозчинні в органічних розчинниках. У зв'язку із цим використовують комплексні солі, наприклад борогідрид або гексафторофосфат, розчинність яких є прийнятною. Проблема отримання необхідного рівня електропровідності утвореного розчину полягає у

тому, що для дисоціації таких солей на іони необхідні речовини із високою діелектричною проникністю.

Такі розчинники (етилен карбонат, пропілен карбонат і сульфолан):



одночасно із високою діелектричною здатністю є досить в'язкими, тому електропровідність утворених розчинів буде досить низькою. У розчинників із низькою в'язкістю (наприклад диметоксиетан):



низька діелектрична проникність, так що вказані солі в них практично не дисоціюють. Найбільш просте рішення – використання змішаних розчинників.

Під терміном літєві ХДС на даний момент розуміють декілька груп первинних ХДС які відрізняються катодними масами і розчинниками.

До них належать: Літій-тіонілхлорид LiSOCl_2 ; Літій-двоокис сірки LiSO_2 ; Літій-діоксид марганцю Li/MnO_2 .

Порівняльні характеристики таких систем наведено в табл. 1.2:

Таблиця 1.2

Характеристики літєвих ХДС різних електрохімічних систем

Вид ХДС	Робоча напруга, В	Ємність, мА·год	Саморозряд, %/рік	Робочий діапазон температур, °С
Li/MnO_2	3,0	25–950	2–2,5	–20 (–40)...+70(+85)

LiSO ₂	2,6–2,9	450–34000	1–2	–60...+70(+85)
LiSOCl ₂	3,3–3,6	400–35000	< 1–2	–40 (–60)...+60 (+150)

Одним із найбільш широко використовуваних ХДС із літєвим анодом є система Li/MnO₂, яка крім технологічності способу виготовлення і безпечності характеризується найнижчою ціною із розглянутих. У якості окислювача використовують двоокис марганцю, електроліт розчин перхлорату літію у змішаному розчиннику:

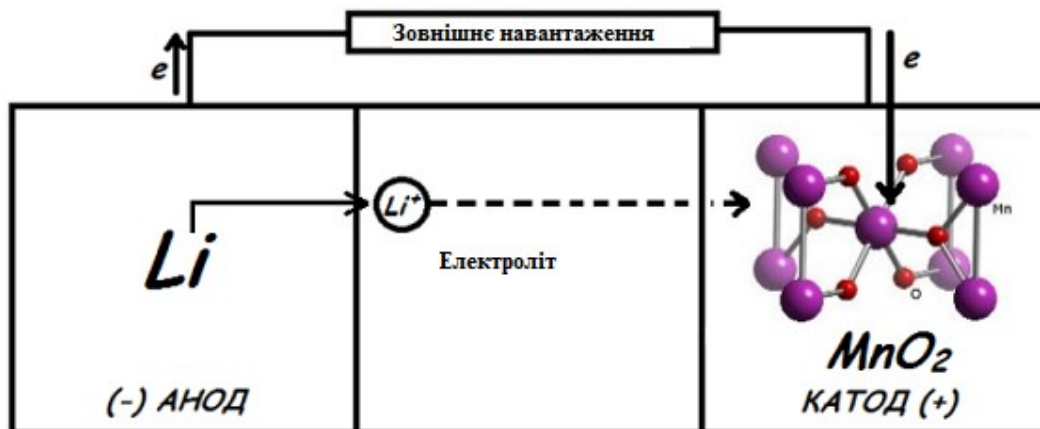
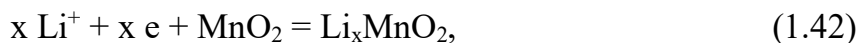


Рис. 1.16. Схема роботи джерела струму системи Li/MnO₂

У ході струмоутворюючої реакції



або



Електрони, що надходять із зовнішнього ланцюга, поглинаються електронною підсистемою кристалічної решітки діоксиду марганцю, знижуючи ступінь окиснення металу. Катіони літію, що поступають із розчину електроліту, десольватуються і вбудовуються у кристалічну ґратку із розчину і компенсують заряд електронів. Діоксид марганцю є досить складною

речовиною, яка існує у вигляді багатьох модифікацій і перехідних форм. в залежності від модифікації діоксиду марганцю і значення x у рівнянні, ця реакція може перебігати оборотно або необоротно. Якщо об'єм кристалічної ґратки діоксиду марганцю дуже малий, то вбудовування літію відбувається необоротно із руйнуванням ґратки і утворенням нової сполуки. Розглядаючи струмоутворюючу реакцію як окисно–відновну можна говорити про пониження ступеня окиснення марганцю із $+4$ до $+3$. такий варіант використовується у літєвих ХДС однократної дії – гальванічних елементах. Якщо внутрішній об'єм достатньо великий і утворена сполука не призводить до руйнування кристалічної ґратки то можна використати зворотню реакцію при накладанні зовнішнього струму – тоді це літій–йонний акумулятор [6].

Система літій–тіоніл хлорид. Такі елементи мають низький саморозряд і тривалий термін зберігання. Ці фактори зумовленні утворенням пасивної плівки хлориду літію на аноді при складанні елемента. Ця плівка припиняє взаємодію реагентів і сприяє збереженню заряду, у період, коли елемент не використовується. До інших переваг цих елементів слід віднести:

- висока питома ємність до $35 \text{ А} \cdot \text{год}$ (система з діоксидом марганцю до $0,95 \text{ А} \cdot \text{год}$);
- малий саморозряд при тривалому зберіганні – до 10 років ($<1 \%$ на рік);
- висока стабільна напруга $3,6 \text{ В}$;
- широкий діапазон робочих температур від мінус 60 до $+85 \text{ }^\circ\text{C}$;
- захист від перевантаження і короткого замикання з допомогою вбудованого резистора;
- негорючий електроліт.

Головним недоліком таких елементів є висока вартість. Пасиваційна плівка знижує розрядну напругу із $3,6 \text{ В}$ до $2,3\text{--}2,7 \text{ В}$ на початку розряду. Під час розряду вона руйнується і напруга відновлюється (рис. 1.17):

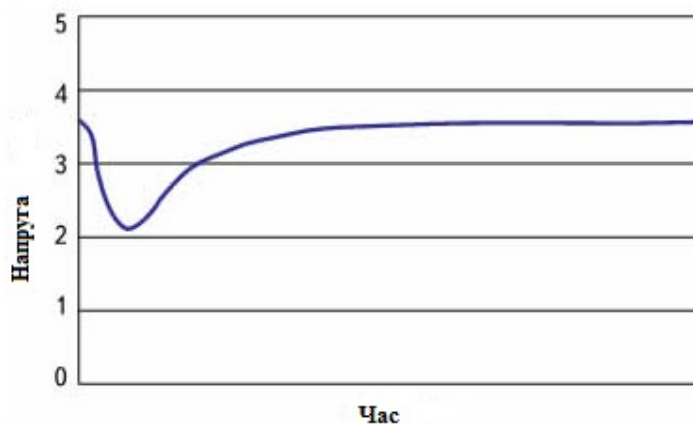


Рис. 1.17. Графік затримки виходу джерела струму на робочу напругу

Система літій–діоксид сірки. Це електрохімічна система із електролітом катодом. В такому ХДС діоксид сірки знаходиться у рідкому стані при надлишковому тиску 3 атм. Невисоке значення відносної діелектричної проникності рідкого діоксиду сірки не дозволяє отримати прийнятну електропровідність, тому використовують змішаний розчинник – діоксид сірки/ацетонітрил/пропіленкарбонат.

Основна струмоутворююча реакція:



У якості позитивного електрода у цій системі використовується пористий вугільний електрод, що виконує функції провідника електронів, на поверхні якого відбувається процес відновлення діоксиду сірки і відкладається продукт – дитіоніт літію.

До переваг таких елементів відносять високі питомі характеристики, високу стабільну напругу 2,8 В і широкий температурний діапазон використання від мінус 60 до +70 °С (традиційні джерела струму малоприменні при температурі нижче мінус 20 °С). До недоліків відносять підвищений внутрішній тиск (небезпека руйнування корпусу) [11].

1.6. Резервні хімічні джерела струму

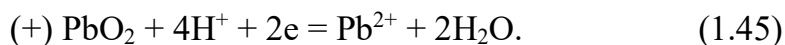
Розвиток нової техніки вимагає розробки ХДС, які б мали високі питомі характеристики і постійну готовність до роботи. У зв'язку з цим створено цілий клас так званих резервних ХДС, які приводяться в дію перед підключенням до них навантаження. Коротка тривалість роботи таких ХДС дозволяє не враховувати саморозряд і дає можливість використовувати високоактивні матеріали, що неприйнятно для ХДС тривалої дії або зберігання.

Резервне ХДС приводиться в дію при контакті з електролітом або переведенням електроліту у провідний стан. Розрізняють ХДС, які активують електролітами (розчинами кислот, лугів, прісною або морською водою і ін.); що активують введенням активної речовини одного з електродів (наприклад хлору) і ті що активують нагріванням (теплові батареї).

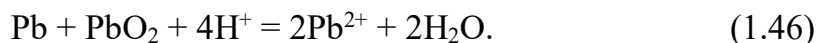
Хімічні джерела струму, що активують розчинами кислот або лугів. У цих ХДС використовують концентровані розчини кислот або лугів, що мають високу електропровідність і низьку температуру замерзання. Активні речовини вибирають таким чином, щоб у результаті розряду, утворювались добре розчинні сполуки, тому такі ХДС можуть розряджатись високими струмами у широкому інтервалі температур. Приклади ситем ХДС, що активують кислотами:



Електродні реакції:



Сумарна реакція:



Оскільки такий елемент працює досить короткий час, то необхідний малий запас активних речовин, тому, на відміну від свинцевого акумулятора, використовують тонкі (декілька мкм) шари свинцю або діоксиду свинцю, які наносять осадженням на тонку підкладку. Сvineць осаджують із звичайних електролітів свинцювання. Електролітичний діоксид свинцю отримують анодним окисленням розчинів нітрату свинцю на підкладці із пасивного заліза, нержавіючої сталі або нікелю [12].

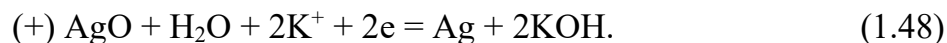
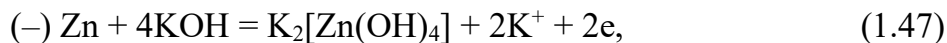
Найкращі параметри має елемент із хлорною кислотою, недоліком якої є вибухонебезпечність у разі контакту з органічними речовинами і за підвищеної температури. Борфтороводнева і гексафторкремнієва кислоти не мають цього недоліку, крім того їх повільніша взаємодія із свинцем дає можливість подовжити час роботи таких елементів від декількох годин до доби.

Елементи, що активують кислотами працюють у інтервалі температур від мінус 40 °С до + 60 °С, можуть короткий час працювати за густини струму до 3 кА/м², час активації 0,16–0,25 с, розрядна напруга 1,6–2,1 В.

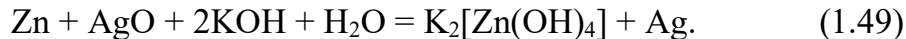
Більш високі питомі характеристики характерні для елементів електрохімічної системи:



Електродні реакції:



Сумарна реакція:



Електролітом при активації слугує 25–35 % розчин KOH, що не містить іонів цинку, тому реакція на аноді перебігає із утворенням розчинної сполуки (цинкату калію). Для запобігання пасивації анод виготовляють із розвиненою поверхнею, яка отримується за рахунок осадження на струмовідвід губчатого цинку із цинкатного електроліту або використанням порошкового цинкового електрода.

Срібно–цинкові елементи допускають розряд при густині струму до 10 кА/м². Тривалість розряду від декількох годин до 45 с; у останньому випадку розвивається питома потужність до 1 кВт/кг.

Хімічні джерела струму, що активують водою. Ці джерела струму набувають все більшого поширення для робіт по освоєнню океану і морів. Тому що відпадає необхідність у спеціальному зберіганні і транспортуванні електроліту – морської або прісної води. Зазвичай у якості анода таких ХДС використовують магнієві сплави, а як катод – важкорозчинні хлориди (срібла, міді (I), свинцю (II)).

Водоактивовані батареї використовують для живлення радіопередавачів метеорологічних радіозондів, шарів–пілотів, для живлення світильників шлюпок, буїв, аварійних радіомаяків, рятівних комплектів моряків і інших цілей. Хімічні джерела струму із катодом із хлориду срібла мають питому потужність 130 Вт·год/кг, розрядну наругу 1,45 В і розрядну густину струму до 2,5 кА/м². використання таких ХДС обмежену через ціну хлориду срібла. Хімічні джерела струму із катодом із хлориду міді (I) мають близькі характеристики, але менш надійні в роботі і вимагають зберігання в герметичній упаковці, так як у присутності вологи повітря хлорид міді окислюється до малоактивного гідроксохлориду $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$. Цього недоліку

позбавлені елементи із катодом із хлориду срібла, але їх характеристики нижчі (80 Вт·год/кг, напруга 1,0 В) [11].

Робота водоактивованих ХДС із магнієвим анодом відрізняється рядом особливостей: наявністю періоду активації (від декількох секунд до 15 хв); значним виділенням водню на аноді; інтенсивним виділенням тепла при розряді. При розряді елемента зменшується опір катода і електроліту, внаслідок чого збільшується розрядна напруга. Швидкість виділення водню на магнієвому аноді прямо пропорційна анодній густині струму – негативний диферент ефект. Збільшення швидкості виділення водню відбувається за рахунок зростання активності магнієвого аноду. Через цей ефект коефіцієнт використання магнію становить лише близько 65 %.

Тепло, що виділяється у результаті реакції – причина розігріву батарей. Друга причина малого коефіцієнту використання – різниця між рівноважним і стаціонарними потенціалами магнію (рівноважний – мінус 2,4 В, стаціонарний – мінус 1,4 В.). завдяки само розігріву водоактивовані ХДС можуть експлуатуватись при температурі -55°C , за умови активації при позитивних температурах. Для покращення характеристик магнієвого анода магній сплавають із металами, що мають високу перенапругу виділення водню (свинець, талій, ртуть).

Зазвичай водоактивовані ХДС виконують у вигляді батарей із біполярних електродів. В батареях невеликої потужності із тривалим терміном роботи використовують пористі сепаратори, які одночасно утримують електроліт і перешкоджають його випаровуванню (наприклад в умовах вакууму – метеозонди). У батареях великої потужності використовують проточний електроліт, тому сепаратори виконують лише функцію фіксатора міжелектродної відстані.

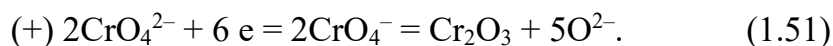
Одним із нових типів ХДС є гідронні батареї у яких вода слугує не тільки електролітом, а й позитивним електродом (окиснювачем). Катодна реакція – відновлення водню із води. У якості анода використовують сплави магнію, алюміній або літій. Для забезпечення нормального перебігу катодної реакції

необхідно підібрати матеріал катода таким чином, щоб на ньому була мінімальна перенапруга водню, він був інертним до електроліту, стійкий до дії домішок електроліту, доступний і технологічний. Одним із найменших значень перенапруги водню володіють метали групи заліза, а також вольфрам, молібден, реній, ніобій. У якості основи для покриття цими металами використовують нікелеву спечену металокераміку, вугілля, сітки із заліза і сталі, металічне волокно і т.д. Гідронні батареї з магнієвим анодом і катодом із металічної шерсті створюють напругу (на елемент 0,3–0,7 В) і працездатні впродовж декількох місяців. Для інтенсивних режимів розряду використовують літій як анодний матеріал.

Теплові батареї. У теплових батареях електроліт при звичайних умовах не проводить електричний струм. Це дозволяє використовувати анодні активні матеріали, не враховуючи саморозряд. В якості анода використовують кальцій або магній. Більш активні лужні метали (калій, натрій) використовують рідше, через те, що у умовах роботи вони знаходяться у розплавленому стані. Струмівідводом для кальцієвого електрода слугує нікелева сітка. Як катодні матеріали використовують окислювачі: хромат калію, хромат свинцю, триоксид вольфраму, хромат кальцію, пентоксид ванадію, в меншій мірі оксид міді (II) і інші сполуки. У склад активної маси катода додають від 5 до 37 % мас. електроліту – евтектична суміш хлоридів літію і калію, що збільшує зону контакту катода і електроліту і зменшує поляризацію катода. У деяких випадках електролітом просочують пористу неорганічну діафрагму (з фосфатів, силікатів, алюмосилікатів, склотканини). Катод і анод зазвичай мають таблеткову конструкцію. Теплові батареї складають у атмосфері сухого повітря, інертного газу або вакуумі, що обумовлено активністю анодних матеріалів і гігроскопічністю електроліту. Робоча температура (360–700 °С) у теплових батареях створюється за рахунок тепла, яке виділяється при згорянні спеціальних нагрівальних сумішей (суміші порошків пероксиду барію з порошком алюмінію або магнію, оксидів алюмінію або магнію, оксидів заліза та алюмінію і ін.).

Зазвичай теплова батарея представляє собою блок, що складається із теплових і нагрівальних елементів. Блок обладнано ізоляцією і герметизовано. Електрохімічні елементи з'єднані послідовно або паралельно. Блок елементів знаходиться під надлишковим механічним зовнішнім тиском для збереження умов теплопередачі й забезпечення контакту активних речовин електродів із електролітом. Теплові батареї розвивають високу питому потужність (до 600 Вт/кг), працюють у інтервалі температур від мінус 70 до +100 °С, швидко активують (0,3–0,5 с). Але тривалість їх роботи невелика – декілька хвилин, що обумовлено застиганням електроліту.

Широкого використання набули елементи системи



Сумарна реакція:



Напруга розімкнутого ланцюга елемента 3,3 В, розрядна напруга 1,5–2,3 В. Густина розрядного струму до 4 кА/м² [12].

1.7. Високотемпературні хімічні джерела струму із розплавленими електролітами

Іонні розплави знайшли широке застосування у високотемпературних хімічних джерелах струму завдяки тому, що в них можна використовувати енергоємні матеріали, які з водою хімічно взаємодіють (лужні і лужноземельні метали, багато галогенідів). При використанні таких матеріалів з'являється можливість істотно підвищити ЕРС і робочу напругу джерел струму, від яких в свою чергу залежить їх енергоємність, а також потужність. Крім того, при високих робочих температурах встановлюється відносно невелика електродна поляризація, прискорюються струмоутворюючі процеси (густина струмів на електродах може досягати декількох ампер на 1 см^2). А це також сприяє підвищенню потужносних характеристик перетворювачів енергії [4].

Високотемпературні ХДС можна розділити на три основні групи: 1) гальванічні, 2) паливні, 3) термічні регенеративні елементи.

Найбільше значення має перша група високотемпературних ХДС (первинних елементів і акумуляторів). Паливні елементи, в яких відбувається безпосереднє перетворення енергії палива на електрохімічну енергію в результаті хімічних і електрохімічних процесів, розроблені у меншій мірі. Термічні регенеративні елементи, в яких відбуваються фізичні і електрохімічні процеси, а хімічні відсутні, на цей час знаходяться ще тільки у стадії розробки.

Для створення високотемпературних джерел струму велике значення має раціональний підбір анодних і катодних матеріалів. Як аноди в них доцільно застосовувати найбільш активні метали (Li, Na, K, Mg, Ca, Al і ін.), а як катоди – неметали (F_2 , Cl_2 , Br_2 , O_2 , S, P і ін.). Для прогнозування роботи хімічних джерел струму слід враховувати розчинність металів і неметалів у йонних розплавах. До електродів, призначених для використання в хімічних джерелах струму, виставляють наступні вимоги:

- різниця потенціалів між електродами повинна бути не меншою 2,5 В;
- електрична провідність – не меншою $10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;
- еквівалентна маса – не вище 30 г/г-екв;

– струм обміну – не нижче 100 мА/см².

Електроліт повинен мати електропровідність не нижче 1 Ом⁻¹·см⁻¹. При створенні високотемпературних ХДС із застосуванням іонних розплавів слід керуватися наступними положеннями:

- гальванічний елемент повинен мати максимальну ЕРС;
- вибирати електрохімічні системи з максимальною енергоємністю;
- анодні і катодні матеріали не повинні вступати в хімічні реакції з електролітом;
- усі матеріали для конструювання гальванічних елементів повинні бути корозійно стійкими відносно розплавлених електролітів;
- гальванічний елемент повинен мати максимальний термін служби.

Негативні електроди. Як негативні електроди для хімічних джерел струму доцільно вибрати метали, що мають найбільш негативні електродні потенціали. Найбільш відповідними електродними матеріалами для негативних електродів можуть бути Li, Na, Be, Mg. За іншими даними сюди можна віднести калій, кальцій, стронцій [6].

Літій як анод для гальванічних елементів характеризується двома цінними властивостями: високим негативним електродним потенціалом і низькою еквівалентною масою. Для літію, зануреного у розплавлену хлоридну систему, характерна електродна реакція



Струм обміну літійового електрода $i^0 = 10 \text{ А/см}^2$. Як аноди можуть також застосовуватися сплави літію. Рекомендовано до використання сплави, які складаються з магнію, алюмінію і літію. Вони містять 15 % літію і 1,5 % алюмінію. У цьому випадку як електроліт ХДС доцільно застосовувати евтектичний розплав LiCl – KCl.

Ефективним анодним матеріалом може також служити гідрид літію LiH. Його поведінка вивчена при дослідженні системи:



у якій мають місце процеси:



Як електродний матеріал за своїми електрохімічними параметрами цілком підходить і металічний натрій. Для натрію характерна висока густина струму обміну (до $2 \cdot 10 \text{ A/cm}^2$). Електролітом, з яким він досить добре може стабільно контактувати, може служити розплав $\text{NaCl} - \text{KCl}$.

Катодні матеріали. Як катодні матеріали можуть використовуватися F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2 , P , S і всі халькогени. Крім того, як активні матеріали ХДС можна використовувати Cu_2O , CuO , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , NiO , PtO , PdO , а також деякі сульфіді вказаних металів [2].

Хлорний електрод виготовляють у вигляді пористого графітового стрижня або пластини, які обмиваються хлором. Такий електрод, занурений у сольовий розплав хлоридів, зазвичай працює при 650°C . Процес на працюючому хлорному електроді складається з наступних стадій:

- 1) перенесення газу до поверхні газ – електроліт;
- 2) розчинення газу в електроліті;
- 3) адсорбція хлору на електроді;
- 4) електрохімічна реакція;
- 5) перенесення продуктів електрохімічної реакції від електрода [1].

Кисневий електрод можна виготовити у вигляді графітового стрижня або пластини, які обмиваються киснем. При цьому розплавлений електроліт повинен містити розчинені оксиди або кисневмісні аніони, що можуть при дисоціації давати іони кисню, наприклад:



Електродна реакція на кисневому електроді описується рівняннями:



У розплавах катодному відновленню на кисневому електроді піддаються пероксидні та надпероксидні іони, завдяки чому можуть досягатися високі густини катодного струму.

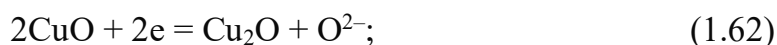
Оксид міді Cu_2O помітно розчинний у розплаві $\text{LiCl} - \text{KCl}$. Якщо його використовувати як катод гальванічного елемента, то електродний процес описується рівнянням реакції:



Оксид міді CuO окремо та у поєднанні з Cu_2O було запропоновано як катодний матеріал у високотемпературних гальванічних елементах з хлоридними електролітами. Основну електродну реакцію на такому електроді можна представити у вигляді



Проте при цьому необхідно враховувати і проходження проміжних реакцій



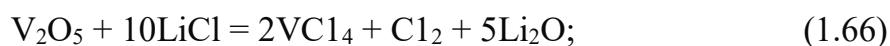


Триоксид сурми Sb_2O_3 задовільно використовується як катодний матеріал в гальванічному елементі типу



Електрорушійна сила такого елемента при температурі 600°C складає 2,4 В. У цьому випадку доцільно використовувати суміш Sb_2O_3 – графіт, що вміщує 45 % Sb_2O_3 .

Оксид ванадію V_2O_5 має відносно велику розчинність у евтектиці $\text{LiCl} - \text{KCl}$. При його розряді мають місце такі процеси:



Оксид нікелю NiO також можна використовувати як катод у гальванічних елементах. У цьому разі катодний процес записується як



Розчинність NiO в $\text{LiCl} - \text{KCl}$ складає приблизно $0,33 \cdot 10^{-3}$ моль/л. При високих температурах з нього може утворюватися триоксид Ni_2O_3 .

Як катодні матеріали високотемпературних ХДС успішно застосовують полісульфіди, зокрема Na_2S_6 і Na_2S_3 . При катодній поляризації струмоутворюючий процес у таких випадках зводиться до відновлення сірки. Катоди із полісульфідів натрію вважають перспективними для роботи у складі так званого натрій–сірчаного акумулятора. Більшого розповсюдження набули катодні матеріали типу FeS та FeS_2 [5].

Будова та енергетичні параметри деяких гальванічних елементів із розплавленим електролітом

Гальванічні елементи на основі електрохімічної системи



можуть відрізнятися за складом електроліту і газової атмосфери, за конструкцією електрохімічної комірки. У електроліт таких ХДС окрім LiCl вводяться LiF і NaCl для зниження температури плавлення і збільшення електропровідності. В умовах розряду ХДС літій знаходиться у розплавленому стані. Щоб уникнути його розповсюдження по всій електрохімічній комірці і, відповідно, уникнути коротких замикань, літій локалізується – він утримується у пористій матриці з матеріалу, який добре змочується розплавленим літієм. Розплавлений літій характеризується досить високою хімічною активністю по відношенню до багатьох матеріалів, тому вибір матеріалу матриці, сумісного з розплавленим літієм – задача не проста. На цей час було встановлено, що з точки зору хімічної стабільності та змочуваності як матеріал матриці можна використовувати лише нітриди бору і алюмінію та деякі види нержавіючої сталі. Матриці з нержавіючої сталі виготовляють металокерамічним методом або пресуванням та змотуванням металевий сітки. Основа хлорного електрода виготовляється з пористого графіту у вигляді трубок або пластин. На такий електрод під невеликим тиском подається газоподібний хлор [3].

Оптимальною конструкцією гальванічного елементу є пристрій, в якому хлорний електрод розташовано в центрі, а літєвий анод – по периметру комірки. Найкраща атмосфера в комірці – аргон (окрім хлору). В деяких варіантах ХДС у комірці розміщується пориста керамічна діафрагма. Остання дещо збільшує ЕРС і тривалість роботи елемента, проте, сильно знижує струми, які генеруються таким перетворювачем енергії. При температурі 680 °С ЕРС комірки (без діафрагми) досягає 3,45 В. Максимальна густина струму складає 1 А/см². Максимальна тривалість служби близько 2000 год. Найкращими матеріалами для виготовлення контейнера та інших деталей виявилися LiAlO₂, AlN, Y₂O₃. Ці матеріали добре протистоять дії літію, хлору і розплавленого електроліту. У гальванічних елементах типу



у якості негативного електрода служать пластини, виготовлені зі сплаву літію з алюмінієм. Електролітом є евтектична суміш LiCl (59 %) – KCl (41 %). ЕРС такого гальванічного елемента складає 2,9 В. Вміст літію в анодному сплаві вибирають таким, щоб в умовах розряду сплав знаходився у твердому стані. Вміст літію може коливатися від 10 до 45 %. Енергоємність елемента досягає 55 Вт·год/кг. Із 12 таких елементів складаються батареї з ЕРС до 12 В і енергоємністю 150 Вт·год/кг. У гальванічному елементі



на катоді проходять процеси



Хроматний іон у цьому випадку відіграє роль катодного деполяризатора. Окрім K_2CrO_4 можуть застосовуватися й інші хромати: $ZnCrO_4$, $MgCrO_4$, $CaCrO_4$, $SrCrO_4$. Електрорушійна сила джерел струму з такими катодними матеріалами такі: $Ca \mid ZnCrO_4 - 3,28 \text{ В}$; $Ca \mid CaCrO_4 - 2,88 \text{ В}$; $Ca \mid SrCrO_4 - 2,62 \text{ В}$; $Mg \mid SrCrO_4 - 1,84 \text{ В}$. Замість кальцію можна застосовуватися його сплави: $CaAl_2$, $CaAl_4$, Ca_2Si , $CaAl_2Si_2$, $CaAlSi$, $CaMgSi$ [5].

Прототипом описаного ХДС є система, яка була розроблена ще у 50–60 роках минулого століття для живлення керованих снарядів:



Хімічні джерела струму такого типу були розроблені для Міністерства оборони колективом Всесоюзного науково-дослідного інституту джерел струму (м. Москва). Про значимість цієї розробки свідчить те, що за цю розробку колектив авторів одержав Державну премію СРСР.

Негативний електрод літій-халькогенідних гальванічних елементів виготовляють з літію, а позитивні електроди – з халькогенідів (сірка, селен, телур). При розряді на електродах проходять наступні струмоутворюючі реакції:



де X – халькоген.

Найбільш зручним електролітом для халькогенідних гальванічних елементів виявився розплав $LiCl - LiI - KI$. Катодним матеріалом в таких елементах є суміш поліхалькогеніду літію з халькогеном, наприклад $mLiS_n + lS$, $mLiSn + lS$. Він наноситься на пористий молібденовий диск. Як електроліт може також застосовуватися розплав $LiF - LiCl - LiI$. ЕРС таких елементів

коливається в межах 1,5–2,2 В, густина струму, що генерується, – (0,15–0,48) А/см². Робоча температура халькогенідних гальванічних елементів знаходиться в діапазоні 350–450 °С. Для літій–телуридних елементів вона складає близько 450 °С. Енергоємність таких ХДС досягає 180 Вт·год/кг.

Робота гальванічного елементу

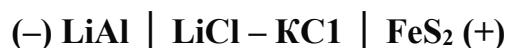
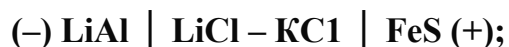


базується на електродних процесах

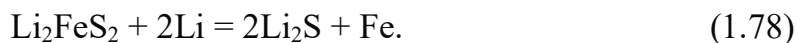
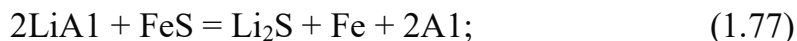


У цих елементах замість Na₂SO₄ зручніше застосовувати евтектику Li₂SO₄ – K₂SO₄ і працювати за температури +650 °С.

У гальванічних елементах типу



використовується суміш хлоридів літію та калію евтектичного складу. В них сумарні струмоутворюючі процеси відбуваються за схемами:

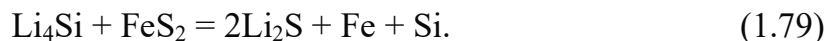


Елементи працюють при температурі 450 °С. Електрорушійна сила одного елемента складає 1,33 В. Після роботи елемента впродовж деякого часу на катоді виявлено утворення складної фази $K_6Fe_{24}S_{26}Cl$.

Гальванічний елемент



є аналогом описаних вище систем. Перевага його – досить висока питома енергоємність, що становить 850 Вт·год/кг. Така енергоємність відповідає загальному рівнянню реакції



Завдяки своїм високим енергетичним параметрам цей гальванічний елемент знайшов практичне застосування. Цікавим різновидом середньотемпературного первинного джерела струму є літій–нітратний елемент, у якому використовується електрохімічна система

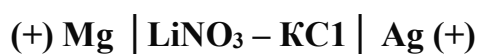


У такому ХДС розплавлена нітратна суміш виконує одночасно роль електроліту і роль окиснювача. Завдяки цьому, а також використанню самого енергоємного негативного електрода такий елемент розглядається як один з самих енергоємних хімічних джерел струму. Елемент працює в інтервалі температур 130–170 °С. При розряді літій–нітратного ХДС на катоді відбувається процес катодного відновлення нітратних аніонів



На негативному електроді у цей час розчиняється літій. Електрорушійна сила такого ХДС складає 2,0 В. Густина струму на обох електрода відносно невелика ($3 \div 10$ мА/см²). Це обумовлено тим, що на поверхні літію у нітратному розплаві утворюється малопровідна пасивуюча плівка з Li₂O, така ж плівка утворюється і на катоді як результат проходження наведеного вище катодного процесу. Для активації обох струмоутворюючих процесів в електроліт можна вводити активуючі добавки (карбамід, ацетамід). Завдяки цьому можна одночасно і знизити температуру плавлення електроліту і відповідно робочу температуру, але такий метод активації приводить до зниження коефіцієнту використання літію. Суттєвим недоліком літій–нітратного елемента є його вибухонебезпечність: при підвищенні температури електроліту до 180 °С, за якої починає плавитись літій, пасивуюча оксидна плавка на поверхні літію руйнується і починається бурхлива взаємодія літію з нітратним розплавом. Це значною мірою обмежує широке практичне використання літій–нітратних елементів у такому вигляді [6].

Знизити вибухонебезпечність елементів, у яких в якості електроліту використовують нітратні розплави, можна, виготовляючи анод з магнію або літій–магнієвих сплавів. ЕРС гальванічного елемента

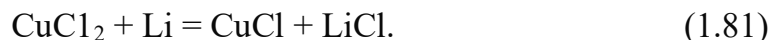


складає 1,5 В. Елемент може працювати без хімічного і термічного руйнування температурах до 300 °С.

У гальванічному елементі



активна речовина позитивного електрода CuCl_2 також вводиться безпосередньо в електроліт. При розряді елемента відбувається сумарний струмоутворюючий процес



Елемент працює у температурному діапазоні $450\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$, його ЕРС має значну величину – 3,4 В. Питома енергія елемента складає $580\text{ Вт}\cdot\text{год/кг}$ [4].

У гальванічному елементі



що працює за температур $+280\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$, використовується сумарна реакція



Електрорушійна сила елементу складає 1,73 В, а тривалість роботи досягає 30 год. Розглядаючи середньотемпературні та високотемпературні хімічні джерела струму слід пам'ятати, що для приведення їх в робочий стан їх необхідно нагріти до температури плавлення електроліту. Тому такі елементи називають елементи з термічною активацією. Вони розраховані на короткий строк роботи – від декількох хвилин до декількох годин, але на роботу з віддачею електричної енергії великої потужності (тобто розраховані на розряд при великих густинах струму і потужностях). До значних переваг таких елементів відноситься їх великий строк зберігання: оскільки при температурах навколишнього середовища електроліт знаходиться у твердому стані і практично не має електропровідності, швидкість саморозряду розглянутих хімічних джерел струму при їх зберіганні близька до нуля [6].

1.7.1. Піротехнічні хімічні джерела струму

У технічних засобах, що застосовують в екстремальних умовах все частіше знаходять використання резервні джерела електричного струму. Приведення їх в дію наприклад перед заливанням електроліту (ампульні) чи розігрівом елементів до температури плавлення електроліту здійснюють лише при виникненні необхідності і безпосередньо перед використанням.

За габаритно–масовими характеристиками і часом приведення в робочий стан нагрівні ХДС суттєво перевершують ампульні. Нагрівні ДС представляють собою блок послідовно чи паралельно–послідовно з'єднаних електрохімічних елементів між якими розміщені піротехнічні нагрівальні елементи – піронагрівачі. За рахунок виділення тепла при їх згорянні електрохімічні елементи розігріваються до температури плавлення електроліту і приведення в дії ХДС [3].

Собівартість нагрівальних ХДС висока через дорогі компоненти і матеріали. Крім того у них є ряд недоліків: відсутня взаємозамінність, немає зв'язку з вогневим ланцюгом (єдиний спосіб приведення в дію – від запальників розміщених всередині виробу), незадовільна робота здатність при перевантаженнях. Малогабаритні ампульні ХДС ще менш універсальні і незадовільно працюють при низьких температурах.

Особливості будови та функціонування піротехнічних джерел струму(ПДС). Піротехнічні джерела струму є резервним первинним високотемпературним гальванічними елементами, електроди і сепаратор якого виконані із піротехнічних сумішей. Електроліт (сіль чи їх суміш) введені в сепаратор чи безпосередньо в електроди. Разом з тим за конструкцією і принципом дії ПДС представляє собою багато шаровий піротехнічний пристрій в якому хімічна енергія піротехнічної суміші перетворюється в електричну в процесі згорання.

Специфіка роботи ПДС у тому, що його швидкодія, надійність, вихідні параметри і т.д. залежать від ймовірності запалювання, швидкості горіння і повноти згорання піротехнічних елементів. Оптимальні умови для

проходження електрохімічних реакцій визначаючих тривалість роботи ХДС, абсолютні значення і стабільність електричних характеристик не можуть гарантувати потрібних показників по займанню та згорянню піротехнічних зарядів.

Використання в якості електроліту солей, що є діелектриками, забезпечує термодинамічну стійкість електрохімічних системи в герметичних виробках(відсутній саморозряд), завдяки чому досягається довга тривалість служби ПДС. Висока робоча температура і використання активних пального та окисників дозволяють отримувати значні робочі напруги і густини струму при роботі як в неперервному, так і в імпульсному режимах (впродовж хвилин і секунд відповідно).

При товщині піротехнічних електродів 1–0,5 мм можна збирати батареї ПДС із високими об'ємними і масовими характеристиками. Піротехнічні джерела струму можна використовувати в якості універсальних ДС під час роботи експедицій, рухомих лабораторій, при ліквідації наслідків катастроф і стихійних лих, для енергозабезпечення бортових приладів ,засобів оповіщення при пожежах та інших НС. Системи на основі ПДС можуть включати електричні, електромеханічні прилади, елементи електроніки і всі відомі піротехнічні вироби.

Характеристики імпульсних ПДС наведено у табл. 1.3 [12].

Таблиця 1.3

Характеристики імпульсних ПДС (навантаження 4 Ом)

Назва ДС	Діаметр, мм	Висота, мм	Напруга, В*	Струм, А*	Спосіб приведення в дію
ПГЭТ	M20X0,75	10	6	1,5	Промінь полум'я
ПИРИТ	24,5	14	10	2,5	—//—
ПГЭТ–К	19	10	6	1,5	—//—
УТПИ	42	65	40	10,0	Електрозапал

* – максимальні значення.

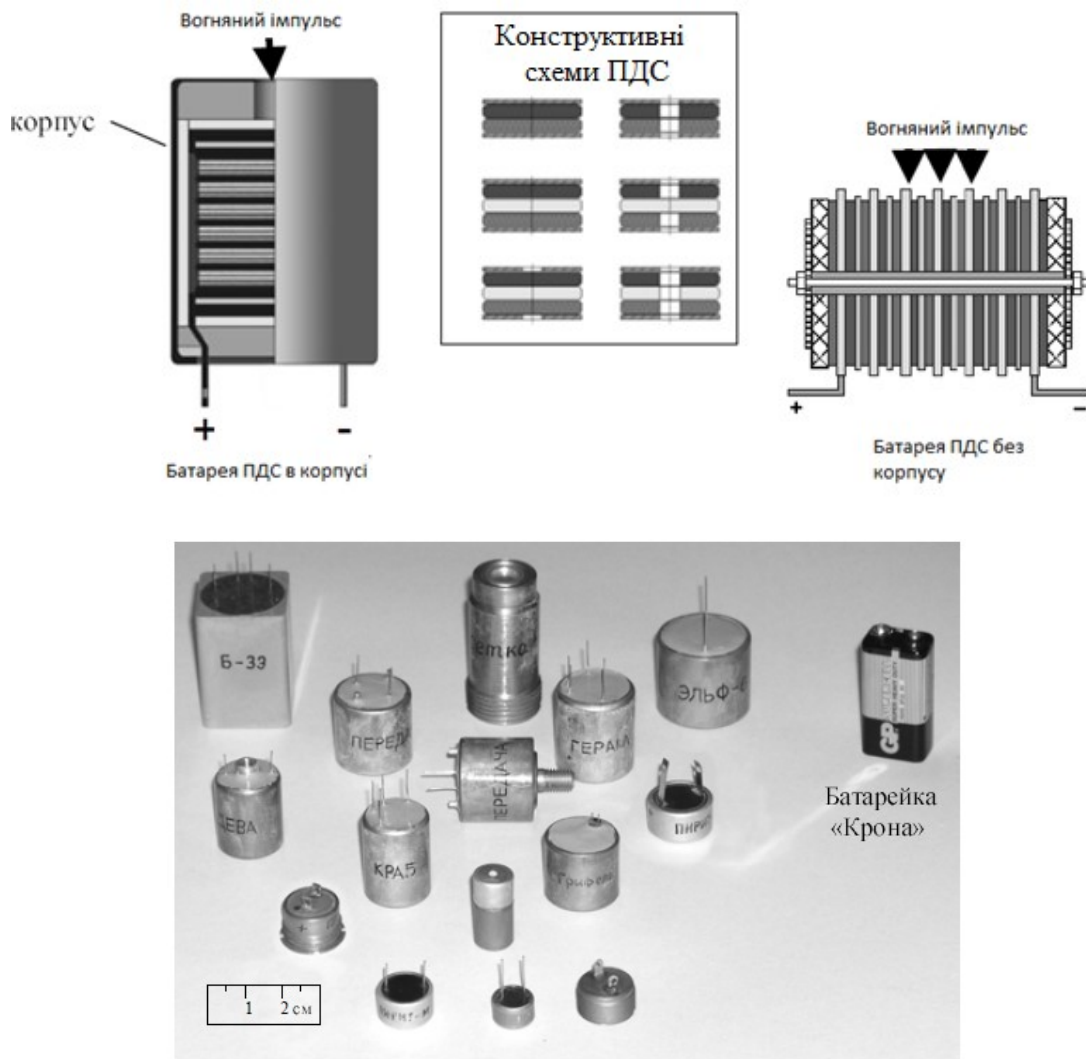


Рис. 1.18. Конструкторські схеми і зовнішній вигляд ПДС [6]

За тривалістю роботи ПДС можна розділити на імпульсні (до 1с) і працюючі в тривалому режимі (до 10 хв). Працездатність ПДС зберігається після впливу перевантажень всіх видів та за температур від мінус 60 до +60 °С. Вони не потребують перевірок і обслуговування впродовж 20 р.

Піротехнічні джерела струму є основою для розробки резервних джерел струму нового покоління. Вони можуть приводити в дію розігрівні ХДС високої ємності. Ці гібридні джерела струму об'єднують переваги теплових хімічних, в тому числі літєвих джерел і ПДС (генерування електричного струму в декілька ампер тривалістю 10–20 хв.). Для них характерні малий час активації та універсальність приведення в дію.

Характеристики ПДС тривалої дії наведено у табл. 1.4.

Таблиця 1.4

Характеристики ПДС, що працюють тривалий час

Назва ДС	Діаметр, мм	Висота, мм	Час роботи, с	Напруга, В*	Струм, А*	Спосіб приведення в дію
ПИТ-1Э	24,5	30,0	25	15	0,05	Електрозапал
ПИТ-2К	26,7	24,0	10	12	0,12	Капсуль-запал
ПИТ-3Э	30,0	32,0	60	17,5	0,05	Електрозапал
ПИТ-4	30,0	28,0	7	7	6	Промінь полум'я
ПИТ-5	14,0	15,0	10	10	0,01	—//—
ПИТ-6	37,5	31,0	300	6	0,006	—//—
ПИТ-7К	24,5	30,0	60	17,5	0,07	Капсуль-запал
ПИТ-8	24,5	50,0	90	17,5	0,07	Промінь полум'я
БИТ	24,5	45,0	100	24	2,0	—//—
БПА-20	70,0	100,0	900	21	5,0	Електрозапал

* – мінімальне значення

Піротехнічні суміші гетерогенні тому елементарні реакції протікають в більшості випадків на межі між фазами, які можуть мати різну провідність. Це приводить до появи ЕРС між фронтом горіння і конденсованими продуктами реакції – ЕРС горіння. Необхідною умовою функціонування ПДС є утворення в згораючих зарядах високотемпературного ХДС. Продукти згорання цих зарядів повинні виконувати роль електродів з високою електронною провідністю. Різниця потенціалів між ними виникає при взаємодії їх з розплавленим електролітом. Наприклад, у піротехнічному аноді на атоми металічного палива здійснюється вплив силових полів аніонів електролітного розплаву що призводить до переходу їх в розплав в виді іонів та обміну іонами між електродом та електролітом. У системі устанавлюється динамічна рівновага, що призводить до утворення подвійного дифузного електричного шару у поверхні кожного електрода. Швидкість оберненого переносу зарядів визначає

час досягнення рівноважного потенціалу і його стійкість до зовнішніх впливів. Взаємодія активних металів з розплавами електролітів проходить енергично тому поляризація таких електродів з практично використовуваними густинами струму (10 А/см^2) пов'язана в основному лише з концентраційними труднощами [4].

У піротехнічні аноди зазвичай вводять надлишкову кількість цирконію у вигляді тонкодисперсного порошку. Цирконій має достатньо високий анодний потенціал, забезпечує стійке горіння піротехнічних елементів товщиною 0,3–0,5 мм з різним заповненням проміжків між металічними струмовідводами за температур від мінус 60 до +60 °С.

Катодні матеріали повинні мати: високий позитивний потенціал, корозійну та термічну стійкість по відношенню до розплавленого електроліту, малу електродні поляризацію і омичний опір, низьку розчинність в електроліті, а також доступність і дешевизну. Цим критеріям відповідають оксиди, сульфіді і галогеніди металів.

Електроліт повинен бути максимально легкоплавкий, із високою електропровідністю, хімічною та температурною стійкістю при зберіганні та бути дешевим. Цим критеріям відповідають солі галогеноводневих кислот. Солі, пальне та окисники, що використовують при виготовленні тонких електродних та інших елементів ПДС методом вакуумного напилення з водних суспензій, повинні бути нерозчинні у воді та не гігроскопічні. Для виключення можливості витікання розплавів при перевантаженнях у електроліт додають згущувачі(азбест з порошком тугоплавких неорганічних сполук).

Електрохімічні процеси в ПДС. Процеси горіння в ПДС протікають паралельно з електрохімічними реакціями, що досягається за наступних умов:

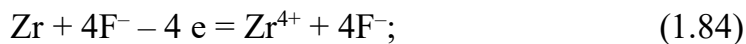
- реагенти просторово розділені між собою;
- кожен з електродних елементів контактує з електролітом чи містить електролітний матеріал.

Наприклад у мідь–цирконієвому ПДС з електролітом, що містить фтор протікають реакції:

на катоді:



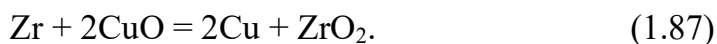
на аноді:



чи



Сумарна реакція:



Найбільшу провідність в розплавленому стані має LiF. Розплави BaF, SrF, CaF мають також високу провідність і малорозчинні у воді. Тому їх використовують для формування електролітних елементів ПДС. Задовільні електричні характеристики батарей ПДС виходять, якщо в якості електроліту застосовувати механічно перемішані тонкодисперсні порошки солей у відповідному співвідношенні. Також можуть використовуватись тонкодисперсні порошки гексафторсилікатів натрію і калію, кріоліту, безводних силікатів лужних металів, однак напруга відповідних ПДС менша, ніж у ПДС з іншими розплавами на 10–20 % [5].

Запалення і згорання піротехнічних електродів. Виділення струму можливе за умови введення у електродні елементи не менше 15–20 % тонкодисперсних порошків електролітних з мінімальною температурою плавлення і максимальною йонною провідністю розплавів. При меншій кількості добавок характеристики ПДС різко знижуються. Це обумовлено електронною провідністю продуктів згорання електродів і перетворенням більшої частини хімічної енергії в теплову внаслідок протікання екзотермічних оксно–відновних реакцій у дифузійному режимі. Механізми процесів згорання практично не досліджені, оскільки товщина ПДС порядку 1 мм [5].

Розділ 2. Вторинні хімічні джерела струму (аккумулятори)

2.1. Класифікація вторинних хімічних джерел струму

Вторинні ХДС або аккумулятори, на відміну від первинних мають можливість перезаряду або циклування. Для них окрім параметрів, характерних для первинних джерел струму є ще параметр кількості циклів заряд–розряд, допустима напруга розряду, допустимі зарядні струми і т.д.

Перший свинцевий аккумулятор був запропонований Планте у 1860 р. у 80–х рр. минулого століття налагоджено промисловий випуск свинцевих аккумуляторів. Свинцевий аккумулятор – найбільш поширене вторинне ХДС. Він відрізняється дешевизною, надійністю в роботі, високою стабільною напругою.

Випускають три основних типи свинцевих аккумуляторів: стаціонарні, стартерні і тягові. Стаціонарні аккумулятори із ємністю від 40 до 5000 А·год використовують для живлення споживачів постійного струму на електричних станціях і підстанціях; для підтримання напруги в мережах постійного струму при пікових навантаженнях через підключення батарей паралельно перетворювачам (інверторам); у якості резерву електроенергії, там де не припустимі перерви у подачі струму; для обслуговування телефонних станцій; джерела безперебійного живлення. Стартерні батареї використовують для запуску двигунів і освітлення транспортних засобів; напруга таких батарей 6, 12 або 24 В (48 В – електровелосипед), ємність від 6 до 215 А·год. Тягові батареї ємністю від 40 до 1200 А·год використовують для енергозабезпечення електрокарів, електронавантажувачів, потягів для перевезення руди в шахтах. Крім того свинцеві аккумулятори використовують для освітлення залізничних вагонів, для запуску дизелів тепловозів, для енергозабезпечення підводних човнів, у радіотехніці, але висока теоретична витрата активних речовин і електроліту в свинцевому аккумуляторі (12 г/А·год) побудили дослідників до розробки нових електрохімічних систем. У 1900 р. Юнгнером (Швеція) був запропонований лужний нікель кадмієвий (НК), а у 1901 р. Едісоном (США) – нікель–залізний. Теоретична витрата активних речовин у цих аккумуляторах значно нижчий ніж у свинцевому, та складає відповідно 6,2 і 5,1 г/А·год.

У більшості конструкцій НК і НЗ акумуляторів використовують ламельні пластини, які складаються із комплексу плоских продовговатих перфорованих пакетів, або ламелей, які місять запресовану в них активну масу.

Акумулятори з ламельними електродами випускають ємністю від 2 до 1000 А·год. Використовують для живлення електродвигунів шахтних електровозів, електрокарів, навантажувачів, для живлення шахтних ламп, установок зв'язку і в радіотехніці. В порівнянні із свинцевими НК і НЗ акумулятори більш міцні, краще зберігаються при переривах у роботі, мають великий ресурс циклів заряд–розряд (до 1500) і термін служби (8–10 років), але питомі характеристики їх гірші ніж свинцевих, оскільки менша напруга розімкненого ланцюга. Нікель–залізні акумулятори гірше свинцевих працюють за низьких температур та мають великий саморозряд. Нікель–кадмієві акумулятори не мають цих недоліків, але через велику вартість й дефіцитність кадмію їх використання обмежено [15].

Срібно–цинкові (СЦ) акумулятори використовують в установках зв'язку, сигналізації, переносних пристроях, для енергозабезпечення літаків і космічних апаратів. До переваг СЦ акумуляторів можна віднести високу питому енергію і потужність (струм до 4 кА/м²). Питомі характеристики СЦ акумуляторів у 4 рази вище ніж НК та свинцевих. Недоліком СЦ акумуляторів є малий ресурс (150 циклів), складність приведення у дію (необхідне тривале просочення електродів електролітом), мала збереженість із електролітом (6 міс), незадовільна робота за понижених температур, висока ціна.

Малий термін служби СЦ акумуляторів спонукав до створення системи – срібно–кадмієвий акумулятор. Внаслідок більш позитивного потенціалу характеристики такої системи гірші ніж СЦ. Але кадмій не кородує у лужному електроліті, тому можлива герметизація. Розчинність гідроксиду кадмію в лугові на декілька порядків нижча ніж оксиду цинку, тому проростання дендритів кадмію через сепаратор майже не буває.

Електрохімічна система цинк – гідроксид калію – оксогідроксид нікелю представляє цікавість для розробки дешевого акумулятора з високими

характеристиками. Вартість активних мас у НЦ акумуляторі складає 10, 20, 40% від вартості активних мас відповідно СК, СЦ і НК акумулятора. Заміна кадмію на цинк в акумуляторах із окисдно-нікелевим електродом дозволяє підвищити напругу до 1,6 В і питому енергію до 70 Вт·год/кг. Нікель-цинкові акумулятори добре працюють за коротких режимів розряду та низьких температурах. Недоліком НЦ акумуляторів є малий ресурс – 300 циклів.

У 1964 р. Центер і Клос запропонували герметичний нікель-водневий акумулятор. Оскільки водень є активною речовиною то такий акумулятор є напівгазовим. Такий акумулятор працездатний в інтервалі температур від мінус 20 до +50 °С, ресурс – 100 циклів, питома енергія 55–60 Вт·год/кг. Висока питома енергія обумовлена можливістю використання водневого електрода малої товщини, оскільки він не є ємністю для активної речовини, а слугує лише для адсорбції газоподібного водню та передачі заряду. Конструктивно такий акумулятор виконаний у вигляді балона, всередині якого розміщені блоки різнополярних пластин. Тиск водню в акумуляторі збільшується при заряді пропорційно кількості електрики, поки не закінчиться заряд окисно-нікелевого електрода.

Серед акумуляторів із неводним електролітом найбільш відомі сірчано-натрієві акумулятори із твердим натрій-провідним електролітом (β -глинозем), що розроблені для використання в автомобілях. Для автомобілів із дальністю пробігу близько 300 км акумулятори повинні мати наступні характеристики: питома енергія – 220 Вт·год/кг, питома потужність – 220 Вт/кг, мінімальна тривалість роботи – 5 років, ресурс – 1000 циклів. Такі значення реалізовані у лабораторних системах натрій – сірчаного акумулятора із твердим електролітом, а також системи літій-сірка і літій-хлор із розплавленим електролітом.

Електрорушійна сила систем натрій-сірка 2,08 В, теоретична питома енергія 1430 Вт·год/кг. Натрій і сірка дешеві, температури їх плавлення 98 та 113 °С, отже при робочій температурі 300 °С активні речовини знаходяться у

розплавленому стані. Тому при циклуванні не відбувається зміни структури, що зазвичай характерно для твердих електродів.

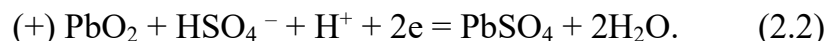
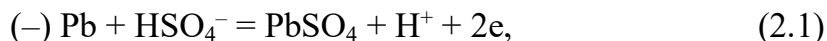
Як електроліт використовують пресовані і спечені таблетки або керамічні пробірки із β -глинозему товщиною 0,5–1 мм. Негативним електродом є металічний натрій. Позитивний електрод – графіт, просочений сіркою. Ще більшу питому енергією має система літій–сірка (2625 Вт·год/кг). Але практична реалізація такої системи є складною. Тому використовують акумулятори у яких літій і сірка знаходяться у зв’язаному стані (сплав із алюмінієм). Натрієво–сірчаний акумулятор – це високотемпературний акумулятор, що працює з твердим електролітом за температур 300–350 °С. Із акумулятором даного типу пов’язувалися найбільші надії в розробленні джерел струму для електромобілів, які за своїми енергетичними та економічними показниками змогли б скласти конкуренцію двигуну внутрішнього згоряння.

2.2. Свинцеві кислотні акумулятори

Електрохімічна система свинцевого акумулятора:



У розчині сірчаної кислоти, яка використовується в акумуляторі, вона дисоціює на протони і гідросульфат іони, тому електродні реакції перебігають за участі гідросульфат-іонів:



Сумарна струмоутворююча реакція:



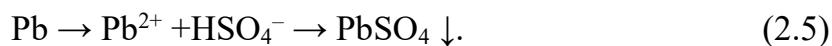
Потенціали негативного та позитивного електродів знаходяться зовні області термодинамічної стійкості води. Але перенапруга виділення водню на свинці і кисню на двоокисі свинцю має велике значення, тому швидкість саморозряду невисока, а експериментальні значення потенціалів можна розглядати як рівноважні. Напруга розімкнутого ланцюга для свинцевого акумулятора співпадає із термодинамічно розрахованою за рівнянням [15]:

$$U_{\text{рл}} = E_{\text{Т}} = 2,406 + \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{H}_2\text{O}]}. \quad (2.4)$$

Отже НРЛ зростає з ростом концентрації сірчаної кислоти. Але використання сильно концентрованих розчинів призводить до значного саморозряду негативного електрода. Крім того, із ростом концентрації кислоти більше 30 % зростає опір електроліту. У сучасних акумуляторах використовують електроліт із концентрацією кислоти від 28 до 40 % (густина 1,2–1,31). При розряді концентрація сірчаної кислоти зменшується і складає від 12 до 24 % (густина 1,08–1,17). Отже концентрація (густина) електроліту може слугувати критерієм зарядженості акумулятора.

Рівняння струмоутворюючого процесу лежить в основі теорії подвійної сульфатації, згідно якої саме сульфат свинцю є продуктом розрядної реакції на обох електродах. На підтвердження такої теорії слугує фазовий аналіз початкових і кінцевих продуктів; точні вимірювання зміни концентрації сірчаної кислоти при заряді і розряді; співпадання експериментальних і розрахункових потенціалів; співпадання розрахованих і експериментальних температурних коефіцієнтів.

Розряд негативного електрода відбувається через проміжну стадію утворення двозарядних катіонів свинцю (за механізмом дифузії–осадження):



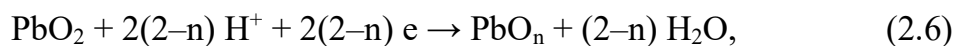
У цьому випадку на поверхні частинок свинцю після проходження певної кількості електрики Q формується пасивний шар PbSO_4 , що призводить до різкого зміщення потенціалу в позитивному напрямку. Величина Q (а отже й розрядна ємність електрода) зростає із ростом температури та зменшується із підвищенням концентрації сірчаної кислоти так, як і розчинність сульфату свинцю.

При осадженні сульфату свинцю із його пересичених розчинів у сірчаній кислоті відбувається як утворення нових центрів кристалізації, так і ріст уже утворених кристалів. Підвищення розчинності сульфату свинцю сприяє збільшенню швидкості росту кристалів, що призводить до утворення крупнокристалічного пористого шару сульфату свинцю. За цих умов для утворення суцільного пасивуючого шару необхідно значно більше реагуючої речовини [16].

Для боротьби із пасивацією негативного електрода до складу активної маси вводять депасиватор BaSO_4 та органічні розширювачі. Сульфат барію ізоморфний сульфату свинцю, тому частинки BaSO_4 слугують центрами кристалізації для PbSO_4 . Кристали PbSO_4 починають рости не на поверхні свинцю, а на поверхні кристалів сульфату барію і свинець повільніше покривається ізолюючим шаром. Органічні добавки, адсорбуючись на поверхні свинцю, перешкоджають утворенню нових центрів кристалізації, а сприяють росту більших кристалів.

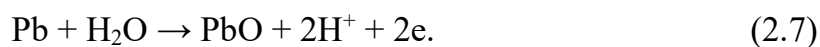
Діоксид свинцю у свинцевому акумуляторі може існувати у двох модифікаціях: $\alpha\text{-PbO}_2$ (орторомбічна структура) і $\beta\text{-PbO}_2$ (тетрагональна). Обидва оксиди – нестехіометричні сполуки; їх склад виражається формулою

PbO_x , де $1,85 < x < 2,05$. Відновлення PbO_2 перебігає за твердофазним механізмом. При цьому утворюються проміжні оксиди PbO_n ($2 < n < 1,33$)



а активна маса у різні моменти розряду представляє собою твердий розчин, що вміщує іони Pb^{4+} , Pb^{2+} , O^{2-} (OH^-) у різному співвідношенні. При взаємодії проміжних оксидів із сірчаною кислотою на поверхні електродів утворюється сульфат свинцю. Доказом твердофазного механізму є наявність проміжних оксидів PbO_n у структурі відновленого електрода та ізоморфність кристалів α - PbO_2 після заряду кристалом $PbSO_4$, що піддавались анодному окисненню. Із двох модифікацій оксиду свинцю α - PbO_2 має меншу питому поверхню, ніж β - PbO_2 , тому коефіцієнт використання α -модифікації у 1,5–3 рази нижчий. При циклуванні α - PbO_2 поступово переходить у більш стійку β -модифікацію і ємність електрода зростає.

При експлуатації свинцевих акумуляторів спостерігають негативні явища, які призводять до зменшення ємності і ресурсу: корозія решіток і опливання активної маси позитивного електрода; саморозряд негативного електрода; сульфатація пластин. Причиною корозії струмовідвідних решіток із свинцевих сплавів є термодинамічна нестійкість в умовах роботи позитивного електрода: частина свинцю кородує у місцях контакту із PbO_2 та кислотою. Крім того, при заряді відкрита частина анодної решітки може анодно окиснюватись:



У подальшому утворений PbO може вступати в реакцію із сірчаною кислотою із утворенням сульфату свинцю, а також взаємодіяти із атомарним киснем, що виділяється у кінці заряду:



Негативна дія цих процесів полягає у тому, що порушується контакт решітки із активною масою. Крім того, утворений діоксид свинцю має більший питомий об'єм, ніж свинець, що призводить до деформації решітки. Для боротьби з корозією у свинцеві решітки при відливанні додають легуючі компоненти (сурма, сірка, срібло) які сприяють утворенню мілко кристалічного свинцю та зменшують швидкість корозійних процесів [15].

Опливання активної маси позитивного електрода полягає у відділенні від пластини кристалів і зерен PbO_2 розміром менше 0,1 мкм; це спостерігається на початку і в кінці заряду. Вважається, що основною причиною цього є утворення при заряді суцільного шару сульфату свинцю (за понижених температур, підвищеної густини струму, при зростанні концентрації сірчаної кислоти). У цьому випадку при заряді електрода утворюються дендрити діоксиду свинцю, що легко осипаються [25].

Опливанню сприяють домішки сульфату барію в активній масі позитивного електрода. Через ізоморфність цих солей, сульфат свинцю кристалізується на зовнішній стороні електрода, утворюючи друзи кристалів; при наступному розряді частинки діоксиду свинцю відвалюються. Тому попадання сульфату барію в активну масу позитивного електрода повинно бути виключене. Для боротьби із опливанням використовують щільне збирання електродів із сепарацією; інколи у активну масу вводять зв'язуючі (фторопласт, синтетичні волокна).

При зберіганні свинцевий акумулятор втрачає близько 1 % ємності на добу. Основною причиною саморозряду є корозія губчатого свинцю через наявність домішок у електроді та електроліті. До таких домішок належать метали із малою перенапругою виділення водню (Fe, Cu, As, Sb, Pt і ін.), що прискорюють корозію із водневою деполяризацією. Сурма і миш'як попадають в електроліт при руйнуванні решітки позитивної пластини, а потім катодно виділяються на негативному електроді. Шкідливими також є метали, що можуть утворювати іони змінної валентності, наприклад манганат,

перманганат, залізо (II) і (III). При взаємодії із губчастим свинцем перманганат-іон відновлюється до манганату:



Потім манганат-іон може окиснюватись на аноді і знову приймати участь у саморозряді свинцевого електрода (човниковий механізм). Швидкість корозії свинцю зростає при підвищенні температури та концентрації сірчаної кислоти. Для зменшення саморозряду необхідно використовувати чистий свинець, сірчану кислоту (електроліт готувати на дистильованій воді), підтримувати оптимальні режими експлуатації.

Сульфатація пластин проявляється в утворенні на електродах суцільної білої плівки сульфату свинцю – акумулятор не заряджається. Причиною цього явища є зберігання акумулятора у розрядженому стані. Тому акумулятор при його невикористанні рекомендується періодично заряджати.

Електроди. Активними речовинами свинцевого акумулятора є губчатий свинець і діоксид свинцю. При виготовленні акумулятора використовують два методи введення активних речовин в електроди. За першим діоксид свинцю отримують шляхом електрохімічного окиснення поверхні струмознімального каркасу, виготовленого із чистого свинцю. Отримані таким чином пластини називають поверхневими [16].

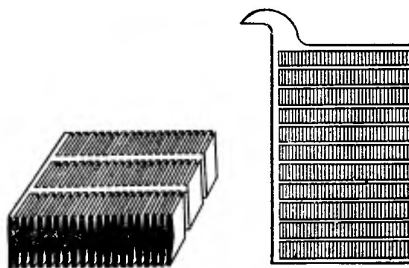


Рис. 2.1. Поверхневі пластини

При роботі акумулятора в міру осипання зовнішнього активного шару починають працювати більш глибокі шари. Значна товщина (10–12 мм)

поверхневих пластин забезпечує їх тривалий термін служби (10 і більше років; 1000–1500 циклів).

Інший метод створення активних мас у електродах полягає у нанесенні на електропровідний каркас пасти із суміші оксидів свинцю; при формуванні пластин оксиди свинцю перетворюються у активні речовини. У залежності від типу каркасу такі пластини поділяють на пастовані (решітчаті), коробчаті та панцирні. Більшість стартерних акумуляторів збирають із намазних пластин. При їх виготовленні пасту із оксидів свинцю наносять на профільовані решітки товщиною 1–7 мм, відлитих із сур'мяно–свинцевого сплаву. Після застигання паста утримується на каркасі. Термін служби тонких (1–3 мм) пластин 2–3 р. (150–400 циклів).

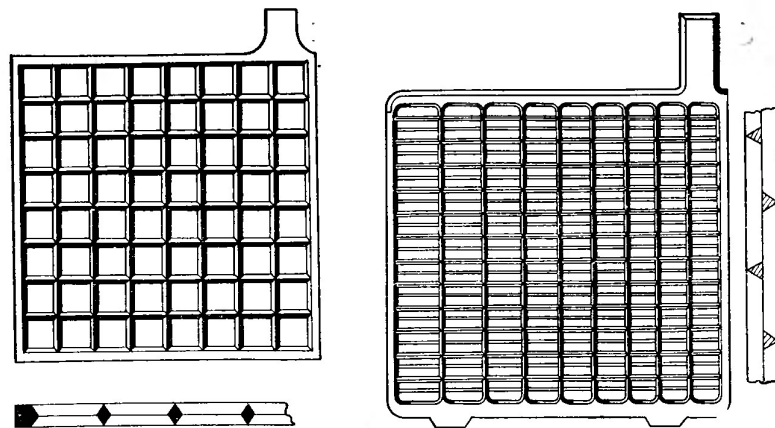


Рис. 2.2. Однорядна і дворядна решітка

Коробчата пластина відрізняється тим, що до решітки із квадратними комірками з обох сторін приварені тонкі перфоровані свинцеві листи, які перешкоджають випаданню активної маси. Товщина пластини 8 мм, ємність на одиницю маси у 2–2,5 рази вища ніж поверхневих.

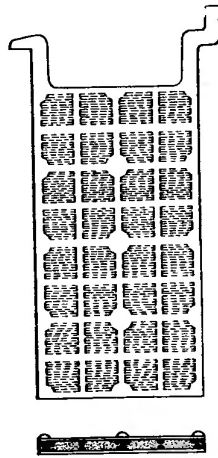
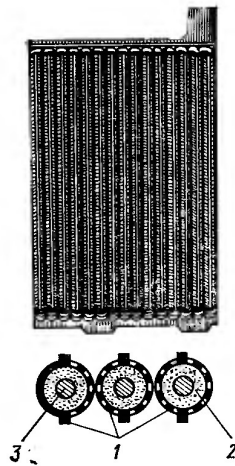


Рис. 2.3. Коробчатая пластина

Панцирна пластина товщиною 10–12 мм складається із штирьового струмовідвода із свинцево–сурьмяного сплаву, і одягнутих на нього трубок із ебоніту або вініпласту та склотканини. У стінках трубок є велика кількість отворів для проникнення кислоти. Панцирні пластини добре переносять струшування і мають великий ресурс (більше 100 циклів) тому використовують для освітлення поїздів та для тягових акумуляторів.

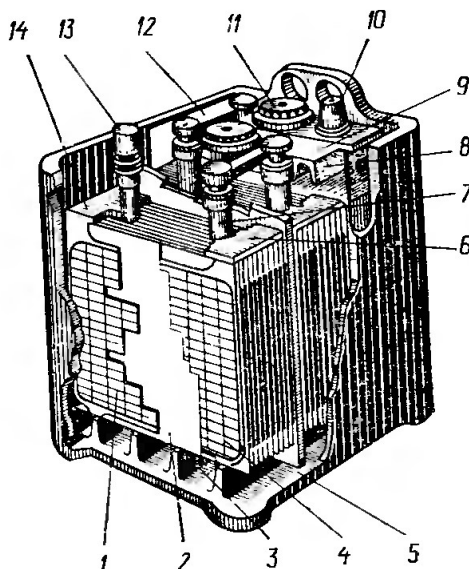


1– трубки, 2 – активна маса; 3– свинцевий струмовідвід

Рис. 2.4. Панцирна пластина

2.3. Будова та технологічна схема виробництва свинцевих кислотних акумуляторів

Акумулятори складаються із наступних основних частин: напівблоків негативних і позитивних електродів, корпусу, сепараторів, перемичок і виводів.



1 – негативна пластина; 2 – сепаратор; 3 – виступи для установки пластин;
4 – позитивна пластина; 5 – відсік акумулятора; 6,14 – баретки; 7 – струмовідвід;
8 – ущільнення; 9 – кришка; 10, 13 – клеми; 11 – пробка; 12 – з'єднання елементів у батарею

Рис. 2.5. Будова свинцевого стартерного акумулятора

Для виготовлення решіток акумуляторів використовують сплав свинцю і сурми. Відливання решіток проводять на ливарних апаратах карусельного типу, які обладнані шістьма вісьмома ливарними формами. Форма складається із двох чавунних плит, одна з яких рухома. Після заливання сплаву форма повертається і розкривається. Утворена решітка попадає на обрубочний стіл. Свинцевий порошок готують в обертовому млині, куди подають свинцеві чушки або кульки і повітря з певною швидкістю. Одночасно з подрібненням свинцю відбувається його нагрівання і окислення. Готовий порошок вміщує 55–75 % оксиду свинцю (II). Розмір частинок порошку 0,01–1 мм. Більш економічним є виготовлення порошку методом розпилення розплавленого свинцю.



Рис. 2.6. Технологічна схема виробництва стартерних кислотних акумуляторів

Обладнання для приготування паст позитивних і негативних пластин розділене на 2 самостійних потоки, так як пасту для позитивних пластин необхідно берегти від попадання розширювачів (особливо сульфату барію). Активна маса повинна мати певну пористість у зарядженому стані (близько 50 %). Зі збільшенням пористості полегшується доступ кислоти вглибину електрода, при цьому зростає коефіцієнт використання активних мас, але зменшується міцність електрода і термін служби акумулятора. Пористість активною маси тим більша чим більша окриленість порошку і чим більше у складі пасти води і сірчаної кислоти [15].

Намазування пластин здійснюють на спеціальних намазочних машинах шпательного або стрічкового типу. Після намазування пластини обробляють

розчином карбонату або сульфату амонію, при цьому на поверхні пластин утворюється тонкий нерозчинний шар карбонату або сульфату свинцю, який перешкоджає розтріскуванню пасти при сушінні.

Після висушування пластини піддають формуванню. Формування пластин необхідне для утворення на електродах активних речовин із сульфату свинцю. Формування позитивних і негативних пластин зазвичай проводять сумісно. При цій операції платини витримують в ебонітових формувальних баках 1–2 год у розчині сірчаної кислоти 1,06–1,12 г/см³, після чого вмикають струм і на електродах перебігають реакції заряду.

Витримка перед ввімкненням струму необхідна для переведення основної кількості оксиду свинцю в сульфат у порах пластини. У формувальному електроліті обмежена кількість хлоридних іонів (не більше 25 мг/л). Інакше посилюється корозія струмовідводу та опливання активної маси позитивного електрода. Тривалість формування зазвичай складає 10–30 год (за 50–100 А/м²). Кінець процесу формування визначають за значним газовиділенням, яке обумовлене електролізом води. Після формування пластини висушують.

Акумуляторні батареї стартерного типу випускають у так званому сухо зарядженому виконанні без електроліту. Вони приводяться в дію без підзарядження через 20 хв після заливання електролітом. У сухо зарядженому стані батареї забезпечують збереженість заряду впродовж 3–5 років [26].

Зміна напруги з часом в основному відповідає зміні НРЛ, яка обумовлена зміною концентрації кислоти. На початку розряду спостерігається спад напруги, пов'язаний із утрудненням утворення нової фази сульфату свинцю.

На початку заряду спостерігається максимум напруги обумовлений підвищеним опором електроліту у мало пористому сульфаті свинцю. В кінці заряду, після перетворення основної маси сульфату, напруга різко зростає і стабілізується на рівні 2,6–2,7 В, що відповідає розкладу води на водень і кисень [15].

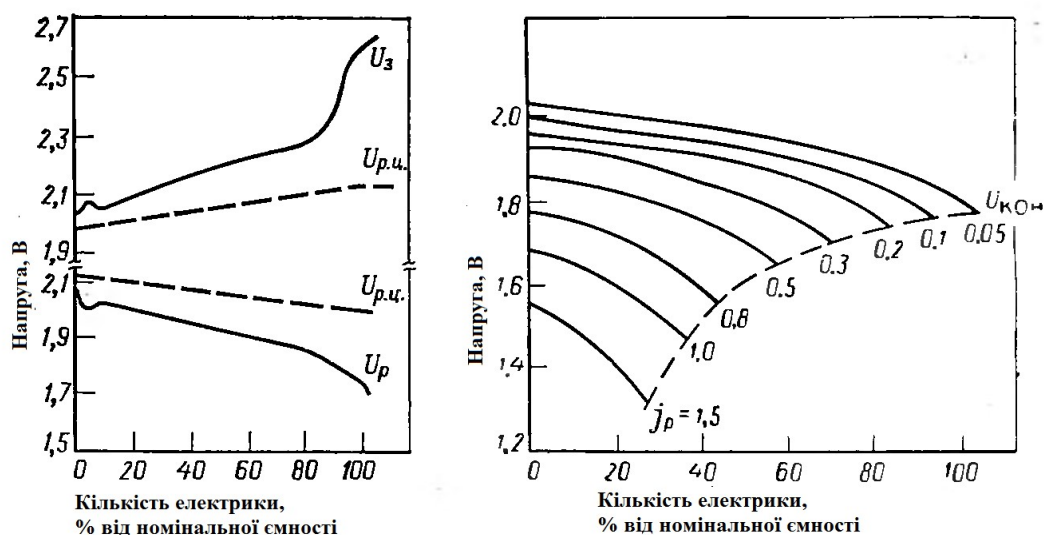


Рис. 2.7. Типові зарядно-розрядні характеристики свинцевих акумуляторів

Ємність акумулятора сильно залежить від інтенсивності розряду і від температури. При зменшенні температури нижче 0°C , ємність значно зменшується. Діапазон робочих температур обмежений температурою замерзання електроліту (мінус 30°C), з іншої – посиленням саморозрядом (за $+40$ – 50°C). Віддача свинцевого акумулятора за ємністю складає 80–90 %, за енергією 70–80 %. Стартерний струм акумулятора відповідає потрібній ємності. Можливість роботи у стартерному режимі обумовлена малим внутрішнім опором.

Найбільш актуальною на сьогодні є задача підвищення питомої енергії, яка складає всього 20–40 Вт·год/кг. Маса деталей, які не приймають участі в утворенні енергії складає до 50 % від загальної маси батареї, із них половина – струмовідводи.

Використання решіток із інших матеріалів, крім свинцю значно підвищить питомі характеристики. Перспективними є освинцьовані – алюміній, мідь або титан, армований вініпласт. Для позитивних пластин – титан. Це дозволить підняти питому енергію до 70 Вт·год/кг.

Інший спосіб – збільшення коефіцієнта використання (4–10 % при стартерних режимах і 50 % при тривалому розряді) за рахунок використання

більш тонких електродів і збільшенням їх кількості в батареї. Вдосконалення шляхом зменшення газовиділення (заряд при контрольованій напрузі (2,2–2,47 В). використання електроліту загущеного мілко дисперсним діоксидом кремнію. Використання для струмовідводів кальцій–свинцевих сплавів (0,1 % кальцію), що збільшує перенапругу виділення водню і зменшує саморозряд у 10 разів (до 0,1 % за добу). Густина розчину кислоти має відповідати порі року і кліматичному поясу. Температура електроліту при заповненні – не вище 25 °С.

Зазвичай стартерні акумулятори працюють у буферному режимі. Після віддачі ємності на запуск двигуна вони підзаряджаються від генератора при напрузі 2,45 або 2,37 В. зарядна ємність як правило вище розрядної, тому заряд сумпроводжується електролізом певної частини води. Для підтримання рівня електроліту необхідно раз на 2–3 тижні доливати дистильовану воду.

Періодично перевіряють густину електроліту після заряду. Заряд проводять при постійному струмі або постійній напрузі. У першому випадку зарядна напруга зростає від 2,3 до 2,7 В; інтенсивне газовиділення в кінці заряду сприяє руйнуванню пластин, тому при початку газовиділення зарядний струм зменшують до 0,05 Q. Критерієм кінця заряду є незмінність густини електроліту впродовж 2–3 год при пропусканні зарядного струму. Залиті електролітом акумулятори зберігають тільки у зарядженому стані (для запобігання сульфатації). Якщо акумулятор залишають на зберігання без електроліту, то його заряджають, зливають електроліт, промивають дистильованою водою і висушують теплим повітрям, після чого герметизують [16].

2.4. Лужні нікель–залізні та нікель–кадмієві акумулятори

У більшості конструкцій НК і НЗ акумуляторів використовують так звані ламельні пластини, які складаються із комплексу плоских продовгуватих перфорованих пакетів, або ламелей, які вміщують запресовану у них активну масу. Акумулятори із ламельними електродами випускають ємністю від 2 до

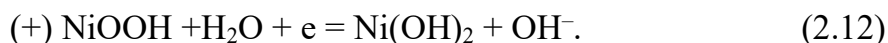
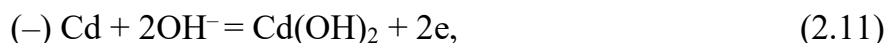
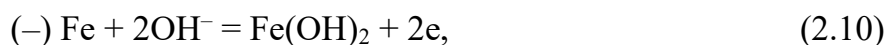
1000 А·год. Використовують для живлення двигунів шахтних електровозів, електрокарів, навантажувачів і т.д.

Порівняно зі свинцевими НК і НЗ акумулятори міцніші, краще зберігають заряд при переривах у роботі мають великий ресурс (до 1500 циклів) і термін служби (8–10 років). Але питомі характеристики їх нижчі ніж у свинцевих через меншу НРЛ.

Електрохімічні системи НК і НЗ акумуляторів:



Електродні реакції:



Напруга розімкненого ланцюга свіжозарядженого НЗ акумулятора 1,48 В, НК – 1,45 В. через певний час ці значення знижуються до 1,32 –1,35 В. У якості електроліту використовують розчини КОН або NaOH, в концентраціях при яких вони мають високу електропровідність і низьку температуру замерзання. Додатки гідроксиду літію збільшує термін служби акумуляторів при низьких температурах. Концентрація електроліту залежить від температури експлуатації (табл. 2.1) [17].

Таблиця 2.1

Склад та концентрація лужного електроліту в залежності від температури

Діапазон робочих температур, °C	Густина електроліту, г/см ³		Концентрація LiOH, кг/м ³
	KOH	NaOH	
-25 – -40	1,27	–	–
-15 – -25	1,25	–	–
-15 – +35	1,19–1,21	–	10–15
+15 – +35	–	1,18–1,20	5
+40 – +60	–	1,17–1,19	10–15

Активною речовиною негативного електрода є мілкодисперсне залізо або кадмій, позитивного електрода – гідроксид нікелю (III) β -NiOOH. Ці речовини важко виділити у чистому вигляді. Тому при виготовленні акумуляторів в електроди зазвичай вводять залізо або кадмій у вигляді оксидів, а нікель – у вигляді гідроксиду нікелю (II). При формуванні акумуляторів вихідні речовини перетворюються у активні складові. Оскільки гідроксид нікелю (II) не електропровідний, його змішують із графітом. Процеси на позитивному електроді перебігають у твердій фазі.

Зарядний процес розпочинається в місцях контакту гідроксиду нікелю і графіту. Сполуки нікелю збагачені киснем мають кращу електропровідність ніж гідроксид нікелю що сприяє прискоренню зарядного процесу. Позитивна електродна маса представляє собою твердий розчин β -NiOOH в β -Ni(OH)₂. Ці речовини є близькими за кристалічною структурою (гексагональні решітки). При великій концентрації лугу і високому зарядному струмі утворюється γ -NiOOH з високим питомим об'ємом, що призводить до набухання електрода.

Негативний вплив на роботу позитивного електрода мають домішки сполук заліза, магнію, кремнію, алюмінію та цинку. Вони знижують ємність електрода осаджуючись на поверхні електрода у вигляді малорозчинних гідроксидів [4].

Активаторами є кобальт, літій, барій, марганець, ртуть. Іони літію допомагають підтримувати активну масу у високодисперсному стані.

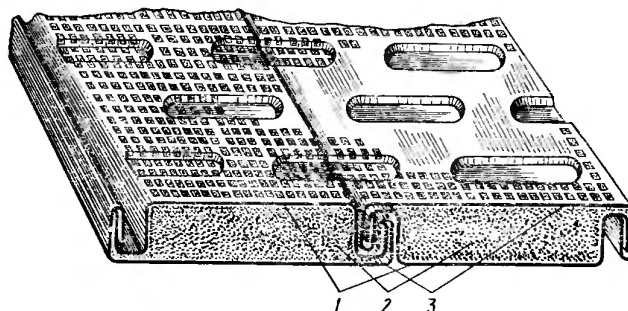
Рівноважний потенціал залізного електрода в лужному середовищі більш негативний ніж потенціал водневого електрода ($-0,877\text{ В}$) для водневого $-0,830\text{ В}$, кадмієвого $-0,809\text{ В}$. У зв'язку із цим залізний електрод має високий саморозряд до 50 % ємності за місяць. Кадмієвий електрод не піддається саморозряду з водневою деполяризацією, а тільки при взаємодії з киснем, що виділяється на позитивному електроді при заряді. При розряді залізного електрода значна кількість електрики витрачається на виділення водню, оскільки цей процес перебігає першим і з малою перенапругою на залізному електроді. Для кадмієвого електрода це процес можливий лише після повного відновлення гідроксиду кадмію до металу. У активній масі залізного електрода шкідливими є домішки марганцю, кальцію, магнію, алюмінію, титану, хрому, ванадію. Ці домішки утруднюють процес заряду, так як підвищують перенапругу відновлення оксидів заліза і знижують перенапругу виділення водню.

Шкідливою домішкою у кадмієвій активній масі є талій, присутність якого призводить до різкого зменшення поверхні губчастого кадмію і ємності електрода. Для залізного електрода ефективним активатором є сірка (у вигляді сульфідів). Міцно адсорбуючись на поверхні металічного заліза, сульфід-іони перешкоджають пасивуючій адсорбції кисню, внаслідок чого збільшується тривалість активного розчинення заліза у лужному розчині. Активуною добавкою для залізного і кадмієвого електродів є сульфат нікелю, а для кадмієвого – солярове масло.

Використання активуючих добавок і контроль за вмістом шкідливих домішок дозволяє підвищити $K_{\text{вик}}$ для нікелю до 57–70 %, кадмію 60–75 %. $K_{\text{вик}}$ заліза 25 %, що зумовлено підвищеним саморозрядом [27].

Активна маса НК і НЗ акумуляторів на відміну від свинцевих є сипучою і немає схильності до тужавіння. Тому в більшості акумуляторів використовують перфоровані ламелі. Стальна, або стальна нікельована (для позитивних

електродів) ламельна стрічка товщиною 0,1 мм попередньо перфорується і поступає на потокову автоматичну лінію. Між дві стрічки закатується активна маса із формуванням ламелей довжиною 16 м. Для отримання електродів потрібного розміру стрічки зшивають у ремені.



1 – жолобок; 2 – активна маса; 3 – кришка.

Рис. 2.8. Зшивання ламелей

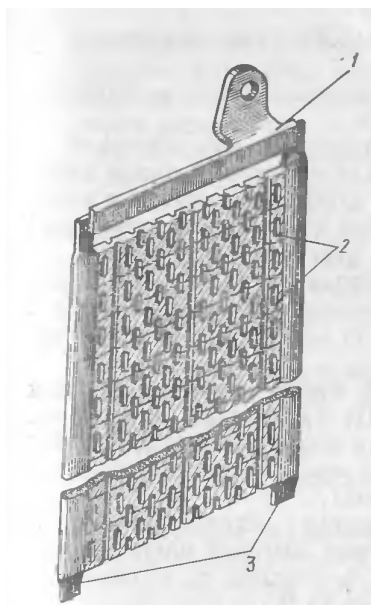
Ремені нарізають на заготовки, що відповідають ширині електродної пластини. На краї заготовки одягають ребра для попередження висипання активної маси. Електроди збирають у напівблоки позитивних і негативних пластин з допомогою болтового з'єднання або зварювання.

У НЗ акумуляторах кількість негативних пластин на 1 більше ніж позитивних; крайні пластини можуть торкатись нікельованого корпусу, ребра позитивних пластин ізолюють вініпластом. У НК акумуляторів крайніми є позитивні електроди. У якості сепараторів між різнойменними електродами використовують ебонітові палички, гумові або ПВХ шнури, перфорований вініпласт, поліетиленову сітку.

Виробництво ламельних акумуляторів включає виготовлення активних мас позитивних і негативних електродів; виготовлення ламелей і електродів; виготовлення корпусів, кришок; збирання і формування акумуляторів.

Основу активної маси позитивного електрода представляє гідроксид нікелю (II) який отримують взаємодією сульфату нікелю із гідроксидом натрію. Реакцію проводять при невеликому надлишку лугу, так як в кислому і нейтральному середовищі утворюються неактивні основні сульфати нікелю.

Осад гідроксиду нікелю промивають і сушать. До складу активної маси окрім гідроксиду нікелю входять графіт і розчин КОН, що полегшує формування брикетів. Активуючу добавку – гідроксид барію вводять при осадженні гідроксиду нікелю або при змішуванні компонентів. У деякі акумулятори додають солі кобальту.



1 – контактна планка; 2 – ламелі; 3 – ребра

Рис. 2.9. Ламельна пластина тягового НЗ акумулятора

Для збільшення питомої поверхні активну масу піддають вальцюванню, але така маса і швидше вимивається із ламелей. Активна маса залізного електрода складається із залізного порошку, або частіше, із магнетиту. Виготовлення активної маси включає стадії отримання чистого оксиду заліза (III) і відновлення його до магнетиту або металічного заліза. Оксид заліза можна отримати із залізної руди або штучно. При виготовленні кадмієвих електродів у ламелі закладають оксид кадмію, який отримують взаємодією парів кадмію із киснем повітря [12].

Після складання акумулятор заливають електролітом КОН (густина 1,18–1,21) із додаванням 0,4–1,5 % гідроксиду літію і проводять формування. Після години просочення лугом проводять 1–3 цикли заряд–

розряд, при цьому акумулятору надають 150–300% номінальної ємності. Потім луг зливають.

Недоліком ламельних акумуляторів є відносно високий внутрішній опір, який обумовлений малим перерізом отворів у ламелях (18 % від поверхні) і великою міжелектродною відстанню (для попередження короткого замикання внаслідок розбухання). Тому розроблені акумулятори безламельної конструкції.

У **спечених** електродах струмопровідна основа представляє собою пористу пластину товщиною 1–2 мм, спечену із порошку карбонільного нікелю високої чистоти. Для отримання основи нікелевий порошок змішують із пороутворювачем (карбонат амонію або карбамід) і напресовують на підкладку.

При спіканні за температури 900–950 °С (в інертній або відновлювальній атмосфері) частинки нікелю утворюють міцний каркас; пороутворювач розкладається при нижчих температурах. Пористість пластин складає 70–90 %. При просоченні основ солями кадмію і нікелю, а потім лугом, в порах утворюються активні речовини відповідно негативного і позитивного електродів у розрядженому стані: хлорид кадмію + КОН, нітрат нікелю + КОН.

Після цього електроди ретельно відмивають від аніонів хлору і нітрату для зниження саморозряду акумулятора. У залежності від товщини електрода і необхідної кількості активної маси операції просочення і відмивання повторюють 3–5 разів, тому тривалість процесу до 115 год. Електрохімічний метод просочення керамічних основ полягає в їх зануренні у розчини нітратів кадмію або нікелю і катодно поляризують. При відновленні нітрат-іонів у порах утворюються гідроксильні йони:

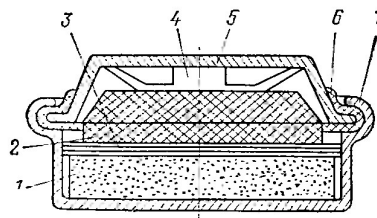


У результаті підлужування пори заповнюються відповідними гідроксидами. Кількість гідроксиду в порі визначається густиною струму і часом поляризації. Необхідну кількість активної маси можна отримати за 1 операцію – 3–16 год.

Різновидом спечених електродів є фольговий електрод, який представляє собою тонку нікелеву фольгу з порошковим нікелем, який просочений активною речовиною. Використання спечених електродів виключає розбухання активної маси, тому різнойменні електроди можна наблизити. Через відкритість поверхні можна використовувати вищі розрядні струми; працездатність зберігається до мінус 50 °С; питомі характеристики приблизно у 2 рази вищі ніж у ламельних акумуляторів. Недоліком є висока вартість і складність виготовлення.

Пресовані оксидно–нікелеві, кадмієві і залізні електроди виготовляють напресуванням активної маси на струмопровідну підкладку. Для підвищення механічної міцності електроди просочують лаком; позитивні електроди обгортають хлориновою або капроновою тканиною. Акумулятори можуть розряджатись високими густинами струму. Ресурс 500–700 циклів, у 2–3 рази менше ламельних через короткі замикання у порах тканини. Пресовані електроди виготовлені методом прокатки (одночасна подача сітки і порошку – вальцювання). Перевагою такого способу виготовлення є можливість автоматизації; висока стабільність електродів по товщині, пористості і ємності; можливість виготовлення тонких електродів з великою площею і високою пористістю.

У герметичних конструкціях НК акумуляторів при заряді не виділяється водень на кадмію, а кисень, що утворюється на оксидно–нікелевому електроді – поглинається. Обмежувачем ємності є оксидно–нікелевий електрод. Тому в кінці заряду на позитивному електроді виділяється кисень, негативний (не повністю заряджений) його поглинає. Умовами надійної роботи герметичного НК акумулятора є тривалий режим заряду (0,1Q впродовж 16–20 год); мінімальна кількість електроліту і міжелектродна відстань. При виконанні цих умов кисень, що виділився на оксидно-нікелевому електроді встигає дифундувати до кадмієвого електрода і реагувати з ним [16].



1 – позитивний електрод, 2 – негативний електрод, 3 – сепаратор, 4 – пружина,
5 – кришка, 6 – герметизуючі кільця, 7 – корпус

Рис. 2.10. Герметичний НК аккумулятор [16]

Всередині герметичного НК акумулятора є простір між кадмієвим електродам 2 і кришкою 5, в якому може збиратись кисень. Пружина 4 забезпечує притискання електродів. Сепаратор 3 із тонкого матеріалу (0,1 мм) – капрон, нейлон. Струмівідводом позитивного електрода 1 є корпус 7. кришка і корпус розділені ізоляційним герметизуючим кільцем. Окрім дискових випускають НК герметичні акумулятори циліндричної і прямокутної форми.



Рис. 2.11. Типові розрядні (1, 2) і зарядні (1', 2') криві нікель–залізного (1) і негерметичного нікель-кадмієвого (2) акумуляторів

Коли герметичні акумулятори з'єднані у батареї, є небезпека, що окремі акумулятори будуть розряджатись раніше і відбудеться їх «переполюсування». Наступним процесом після відновлення NiOOH при розряді є виділення водню, який створює надлишковий тиск всередині акумулятора. Тому до складу активної маси вводять антиполярну добавку – речовину яка відновлюється при

більш позитивних, ніж водень потенціалах (наприклад оксид кадмію). Надійність акумулятора підвищується, але зменшується ємність позитивного електрода.

За кімнатної температури номінальним режимом розряду є 0,1–0,2 Q до кінцевого значення напруги 1,0–1,1 В; середня напруга розряду 1,2–1,24 В. Якщо розрядні криві НК і НЗ акумуляторів аналогічні, то зарядні різко відрізняються. Оскільки гідроксид заліза відновлюється з більшою перенапругою, зарядна напруга НЗ акумулятора на 0,25 В вища, ніж НК; більша кількість електрики при заряді витрачається на виділення водню. При зарядні НК акумулятора виділення водню має місце лише на другій площадці зарядної кривої [11].

При заряді частина електрики витрачається на виділення кисню на позитивному електроді, тому акумуляторам надають надлишкову ємність. З урахуванням цього віддача за ємністю не перевищує 70 %; віддача за енергією – 56 % для НК і 50 % для НЗ акумуляторів. Для НК акумуляторів із спеченими електродами віддача за ємністю і енергією вища (83 і 72 % відповідно). НК акумулятори зберігають працездатність при температурах до мінус 40 °С, при цьому розрядна ємність зменшується у 2–4 рази у порівнянні із кімнатною температурою. Саморозряд НК акумуляторів обумовлений розкладом вищих оксидів нікелю і складає 25 % у перші 2 місяці зберігання при кімнатній температурі і потім зменшується до 2–3 % на місяць. Нікель–залізні акумулятори через корозію заліза втрачають всю ємність за 3 місяці.

На відміну від свинцевих НК і НЗ акумулятори можна зберігати у зарядженому і розрядженому стані. Не допускається експлуатація акумуляторів при температурах вище 40–45 °С через окислення графіту на позитивному електроді і погіршення електропровідності. Для негерметичних акумуляторів необхідне періодичне доливання дистильованої води для компенсації витрат на розкладання при заряді, рівень електроліту повинен бути вище електродів.

Після накопичення великої кількості (5 %) карбонатів електроліт змінюють, перед цим акумулятор розряджають, щоб губчаті кадмій або залізо

не окислювались киснем повітря. Зміна електроліту не рідше одного разу в рік. Для негерметичних акумуляторів необхідно підтримання чистоти, так як лужний електроліт проникає на поверхню і утворює кірку карбонатів. При заряді негерметичним ламельним акумуляторам надають 140 % номінальної ємності, із спеченими електродами – не менше 120 %. При заряді герметичних акумуляторів свідченням кінця заряду є підвищення температури [28].

Із 2012 р. НК акумулятори заборонені до виробництва у країнах Європейського Союзу. Їх недоліком є тривалий заряд 12–15 год, розроблені спеціальні зарядні пристрої імпульсної дії. Вони можуть видавати велику потужність, тому використовують для живлення високопотужних пристроїв. НК батареї єдиний тип батарей які витримують повний розряд при великому навантаженні без будь-яких наслідків.

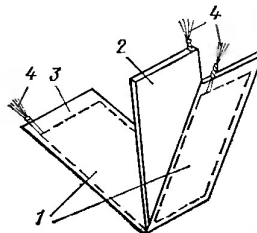
Нікель–кадмієві акумулятори не люблять тривалого заряду при неповному розряді. Так як утворюються великі кристали металу – ефект пам'яті. (заряд розряд – на використану ємність). Для них необхідний періодичний повний розряд. Для довгого і тривалого використання необхідний повний розряд із наступним повним зарядом – 1 раз на місяць або раз на 2–3 місяці. Заряд малими струмами за 5–12 год дозволяє обійтись без систем контролю заряду. При перезаряді акумулятор повільно втрачає ємність.

При використанні режимів швидкого заряду (менше 5 год.) необхідний зарядний пристрій із температурним датчиком. При заряді підвищується температура і ємність при цьому виникає терморозгін акумулятора, що призводить до погіршення параметрів батареї. Термодатчик регулює режим заряду і відключає заряд при досягненні 60 °С. При розряді малими струмами такі акумулятори швидко втрачають ємність і виходять із ладу [10].

2.5. Срібно–цинкові та срібно–кадмієві лужні акумулятори

Активною речовиною негативного електрода СЦ акумулятора є цинковий порошок, позитивного електрода AgO (при частковому розряді Ag_2O). Ці речовини отримують при формуванні (заряді) акумулятора або безпосередньо вводять до складу електродів (сухо заряджені акумулятори). При виготовленні електродів у якості вихідних речовин зазвичай використовують: для негативних електродів Zn і ZnO із зв'язуючим (полівініловий спирт, КМЦ і т.д.); для позитивних електродів – порошки Ag або Ag_2O . Електроди отримують методом пресування або вальцування (Ag порошок) і намазування (Zn електрод). Струмівідводами слугують проволочка, сітка або просічена розтягнута фольга. Негативні електроди обгортають лугостійким папером.

Негативні електроди 1 розміщують попарно кінцями один до одного і загортають у 2–5 шарів гідратцелюлозної плівки (целофану) 3; між негативними електродами розміщують позитивну пластину 2 у капроновому сепараторі. Окремі струмівідводи 4 пластин одного знаку групують разом і протягують через отвір у кришці акумулятора. Корпус акумулятора виготовляють із прозорого пластику (поліамід або полістирол) для контролю за рівнем електроліту



1 – негативні електроди; 2 – позитивний електрод; 3 – сепаратор;
4 – струмівідводи

Рис. 2.12. Схема складання срібно–цинкового акумулятора

Срібно–цинкові акумулятори використовують в установках зв'язку, звуковій апаратурі, для енергозабезпечення літаків і космічних апаратів.

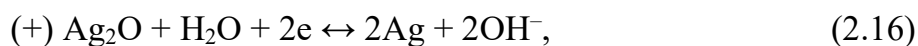
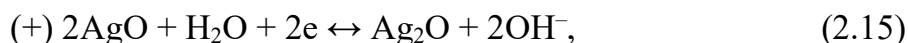
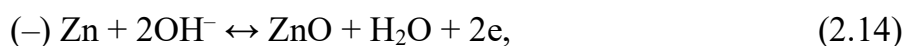
До переваг СЦ акумуляторів відносять високу питому енергію і потужність (густина розрядного струму 4 кА/м^2 , розрядний струм $0,1 \text{ С}$). Питомі характеристики СЦ акумуляторів у 4 рази вище ніж НК або свинцевих акумуляторів. Недоліками є малий ресурс (150 циклів), складність приведення в дію (тривале просочення електролітом), мала збереженість у залитому стані (6 міс.), незадовільна робота при низьких температурах, висока ціна.

Електрохімічна система срібно–цинкового акумулятора:



Електроліт – KOH густиною $1,4 \text{ г/см}^3$ насичений гідроксидом цинку. Кількість електроліту мінімальна; після просочення електродів і сепараторів його рівень повинен знаходитись посередині посудини [10].

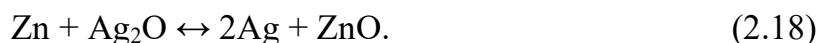
Електродні реакції:



Сумарно:



або



При заряді і розряді СЦ акумулятора спостерігаються дві площадки, що відповідають різним процесам на позитивному електроді. Площадки при більш високій напрузі ($1,9\text{--}2,0 \text{ В}$ при заряді і $1,80\text{--}1,54 \text{ В}$ при розряді) відповідають перебігу реакцій із участю AgO, площадки при більш низькій напрузі ($1,6\text{--}1,64 \text{ В}$ при заряді і $1,54\text{--}1,3 \text{ В}$ при заряді) – реакціям, що відповідають

переходу $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}$. Особливості роботи позитивного електрода. Зарядні і розрядні процеси на цьому електроді не зовсім оборотні.



1 – розряд при 0,1Q; 2 – розряд при 1Q; 3 – заряд при 0,1Q

Рис. 2.13. Типові зарядно-розрядні характеристики срібно-цинкового акумулятора

Це проявляється у тому, що кількість електрики яка віддається при розряді менша ніж кількість електрики надана при заряді. Причиною цього є саморозряд акумулятора:



При заряді на першому ступені не все срібло окислюється до Ag_2O . Частина срібла пасивується шаром Ag_2O , потенціал різко зміщується у сторону позитивних значень, і на другій ступені заряду паралельно із реакцією окислення Ag_2O відбувається безпосереднє окислення срібла до AgO .

Оксид срібла Ag_2O частково розчинний у лугах. При розряді і збереженні СЦ акумулятора розчинений оксид срібла дифундує в напрямку негативного електрода і поступово окислює целофан, відновлюючись до срібла. Утворення містків металічного срібла, що замикають електроди, є однією із причин виходу СЦ акумуляторів із ладу. Тому СЦ акумулятори, залиті електролітом, рекомендується зберігати у розрядженому стані при 5 – 10 °С (при понижених температурах целофан менше руйнується лугом). Повністю заряджені СЦ

аккумулятори не допускають розряду при постійній напрузі. Тому їх частково розряджають – до другої сходинки.

Експлуатацію аккумулятора ускладнює дендритоутворенню при заряді цинкового електрода і переміщення його активної маси при циклуванні. Це призводить до того що після 20–300 циклів аккумулятори виходять із ладу. Дендритоутворенню проявляється в тому, що в кінці заряду, після відновлення оксиду цинку, цинк відновлюється із розчину цинкату, що знаходиться у між електродному просторі. В умовах дифузійних обмежень осад цинку набуває дендритоподібної форми і росте в напрямку до позитивного електрода, що призводить до короткого замикання [4].

Для попередження короткого замикання використовують безпористі сепаратори целофан, які здатні набухати в лужних електролітах і забезпечувати іонну провідність між електродами. Обмежувачем ємності є позитивний електрод. Тому в кінці розряду в негативному електроді залишається. Недопустимим є перезаряд; заряд припиняють при досягненні напруги 2,05 В, але дендрити цинку все одно через певний час проростають через сепаратор.

При циклуванні цинкового електрода активна маса поступово переміщується від однієї частини електрода до іншої, що пов'язано із нерівномірністю електродного процесу по площі електрода. Нерівномірність виражається тим сильніше, чим інтенсивніші режими заряд–розряд. Надійних заходів по попередженню перерозподілу активної маси негативного електрода поки не запропоновано. Недостатній термін служби СЦ аккумуляторів сприяв створенню срібно кадмієвих аккумуляторів, які не мають таких недоліків. Внаслідок більш позитивного потенціалу кадмію у порівнянні із потенціалом цинку енергетичні характеристики таких аккумуляторів гірші ніж СЦ. Але кадмій не кородує із виділенням водню, тому можлива герметизація аккумуляторів. Розчинність гідроксиду кадмію в лужному середовищі на декілька порядків нижче ніж оксиду цинку, тому проростання дендритів через сепаратор майже не відбувається.

Срібно–кадмієві акумулятори мають НРЛ 1,41 В, напругу 0,95–1,02 В при 10–30 хвилинному режимі розряду і 1,10 В при 5–годинному розряді; питома енергія у 1,5–2,5 разів вище, ніж у свинцевих і нікель–кадмієвих акумуляторів. Ресурс акумуляторів – до 500 циклів. Збереженість повністю розряджених акумуляторів 3–4 роки і визначається швидкістю руйнування гідрат–целюлозної плівки у лужному електроліті [16].

2.6. Сучасні нікель–металгідридні та літій–йонні акумулятори

2.6.1. Нікель–металгідридні акумулятори

Впродовж кількох десятиліть нікель–кадмієві акумулятори використовувалися досить широко, але висока токсичність виробництва змушувала шукати альтернативні технології. У результаті створено нікель–металогідридні батареї, які випускають досьогодні. Попри те що, що роботи створення Ni–MH акумуляторів почалися ще 1970–ті роки, стійкі металогідридні сполуки, здатні пов'язувати більше об'ємів водню, знайшли лише через десятиліття.

Перший Ni–MH акумулятор, у якому ролі основного активного матеріалу металогідридного електрода застосовувався сплав LaNi_5 , запатентував Вілл у 1975 р. У ранніх експериментах з металогідридними сплавами, нікель–металогідридні акумулятори працювали нестабільно, і необхідної ємності батарей досягти не виходило. Тому промислове використання Ni–MH акумуляторів почалося лише у середині 1980–х років після створення сплаву La–Ni–Co , що дозволяє електрохімічно абсорбувати водень протягом понад сто циклів. З того часу конструкція Ni–MH акумуляторних батарей безупинно вдосконалювалася у бік збільшення їхньої питомої енергії. Нікель–металогідридні акумулятори за своєю конструкцією є аналогами нікель–кадмієвих акумуляторів, а, по електрохімічним процесам – нікель–водневим акумуляторам. Питома енергія Ni–MH–акумулятора значно вища питомої енергії Ni–Cd– і Ni–H₂–акумуляторів (табл. 2.2).

Таблиця 2.2

Порівняльні характеристики акумуляторів

Параметр	Акумулятори		
	Ni–Cd	Ni–H ₂	Ni–MH
Номинальна напруга, В	1,2	1,2	1,2
Питома енергія:			
Вт·год/кг	20 – 40	40 – 55	50 – 80
Вт·год/дм ³	60 – 120	60 – 80	100 – 270
Питома потужність, Вт/кг	50 – 400	50 – 100	50 – 1100
Термін служби:			
роки	1 – 5	2 – 7	1 – 5
цикли	500 – 1000	2000 – 3000	500 – 2000
Саморозряд, %	20 – 30 (за 28 діб)	20 – 30 (за 1добу)	20 – 40 (за 28 діб)
Робоча температура, °С	– 50 – +60	– 20 – +30	– 40 – +60
Шкідливі речовини	Cd	Немає	Немає

Значний розкид деяких параметрів у таблиці 2.2 пов'язаний з різним призначенням (конструкціями) акумуляторів. Особливостями НМН–акумулятора є висока ємність, високі потужнісні (критичні) характеристики (здатність заряду і розряду великими струмами), здатність витримувати надлишковий заряд і надглибокий розряд (переполюсовку), відсутність дендритоутворень. Дуже важливим перевагою НМ–акумулятора перед НК–акумулятором є відсутність дуже шкідливого елемента – кадмію. По напрузі, типорозмірам, конструктивному виконанню й технології НМ–акумулятор відповідає НК–акумулятору, і вони взаємозамінні як і в виробництві, і у експлуатації. Заміна негативного електрода дозволила підвищити у 1,3–2 рази закладку активних мас позитивного електрода, який визначає ємність акумулятора. Тому Ni–MH акумулятори мають проти Ni–Cd акумуляторів значно більш високі питомі енергетичні характеристики [10].

Через війну сфер застосування НМ–акумуляторів близька до області застосування НК–акумуляторів, НМ–акумулятори використовують у

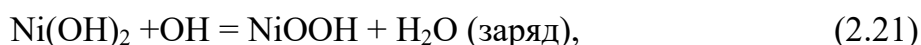
стільникових телефонах, пейджерів, радіотелефонів, сканерів, ліхтарів, радіостанцій, електровелосипедів, електромобілів, гібридних автомобілів, електронних таймерів і декадних лічильників, резервних запам'ятовувальних пристроїв (МВУ) і центральної акумулятор (СВ) комп'ютерів, і ноутбуків, пристроїв виявлення наявності вогню й диму, пристроїв охоронної сигналізації, приладах екологічного аналізу води та повітря, блоках пам'яті електронно-керованих обробних верстатів, радіоприймачів, диктофонах, калькуляторах, електричних бритвах, слухових акумуляторів, електричних іграшок тощо.

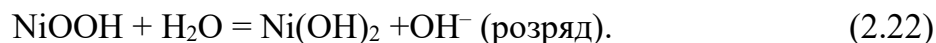
На відміну від Ni–Cd в Ni–МН батареях як анод береться сплав металів, поглинаючих водень. Лужний електроліт не бере участі у реакції, що ґрунтується на переміщенні іонів водню між електродами. У результаті зарядки гідрооксид нікелю $\text{Ni}(\text{OH})_2$ перетворюється в NiOOH , віддаючи водень сплаву негативного електрода. Поглинання водню не є ізотермічною реакцією, тому метали для сплаву завжди підбирають в такий спосіб, щоб один з них при зв'язуванні газу виділяв, а інший, навпаки, поглинав тепло. Теоретично це мало б забезпечити теплової баланс, але нікель–металогідридні акумулятори гріються істотно сильніше, ніж нікель–кадмієві.

Успіх поширенню нікель–металогідридних акумуляторних батарей забезпечили висока енергетична щільність і нетоксичність матеріалів, використовуваних при її виробництві [6].

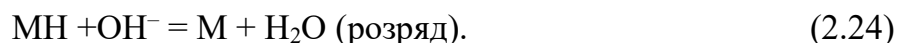
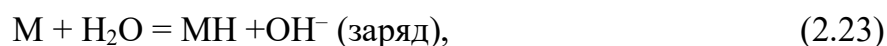
Основні процеси Ni–МН акумуляторів. У Ni–МН акумуляторах як позитивний електрод використовується окисно–нікелевий електрод, як і у нікель–кадмієвому акумуляторі, а електрод з сплаву нікелю з рідкоземельними металами, що поглинає водень, використовується замість негативного кадмієвого електрода.

На позитивному окисно–нікелевому електроді Ni–МН акумулятора протікає реакція:

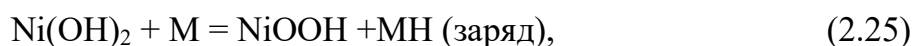




На негативному електроді метал з абсорбованим воднем перетворюється на металогідрид:



Загальна реакція в Ni–MH акумуляторі записується наступним чином:



Електроліт в основній струмоутворюючій реакції участі не приймає. Після надання 70–80 % ємності і перезаряді на окисно–нікелевому електроді починає виділятися кисень:

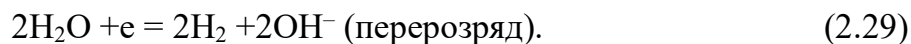


який відновлюється на негативному електроді:



Дві останні реакції забезпечують замкнутий кисневий цикл. При відновленні кисню забезпечується ще й додаткове підвищення ємності металогідридного електрода з допомогою включення групи OH^- .

При розряді, після вичерпання ємності позитивного електрода (при перерозряді) у ньому протікає побічна реакція виділення водню:



Водень через пористий сепаратор досягає негативного електрода і окислюється у ньому:



Конструкція електродів Ni–МН акумуляторів. Металоводневий електрод. Головним матеріалом, що визначає характеристики Ni–МН акумулятора, є водневоабсорбуючий сплав, який може поглинати об'єм водню, що у 1000 разів перевищує свій власний об'єм. Найбільшого поширення набули сплави типу LaNi_5 , у яких частина нікелю замінена марганцем, кобальтом і алюмінієм збільшення стабільності і активності сплаву. Для зменшення вартості деякі фірми–виробники замість лантану застосовують міш–метал (Мм, що є сумішшю рідкісноземельних елементів, їх співвідношення в суміші близько до співвідношення у природних рудах), до складу якого крім лантану входять також церій, празеодим і неодим [12].

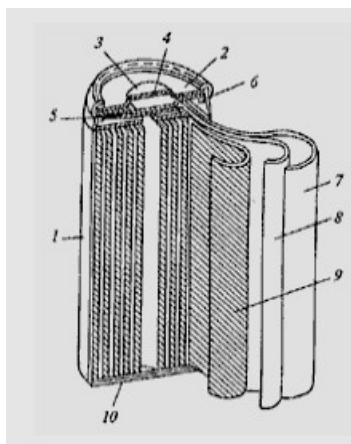
При зарядно–розрядному циклуванні має місце розширення й стиснення на 15–25 % кристалічної ґратки воденьабсорбуючих сплавів через абсорбцію і десорбцію водню. Такі зміни ведуть до утворення тріщин в сплаві через підвищення внутрішніх напружень. Утворення тріщин викликає збільшення площі поверхні, яка піддається корозії при взаємодії з лужним електролітом. Із цих причин розрядна ємність негативного електрода поступово знижується.

У акумуляторі з обмеженою кількістю електроліту, це викликає проблеми, пов'язані з перерозподілом електроліту. Корозія сплаву призводить до хімічної пасивності поверхні через утворення стійких до корозії оксидів і гідроксидів, що підвищують перенапругу основної струмоутворюючої реакції

металогідридного електрода. Утворення продуктів корозії приміром із споживанням кисню і водню з розчину електроліту, що, у свою чергу, викликає зниження кількості електроліту в акумуляторі і підвищення його опору.

Для уповільнення небажаних процесів диспергування і корозії сплавів, що визначають термін їхньої служби, застосовують (крім оптимізації складу та режиму виробництва сплаву) два основних методи. Перший метод – мікрокапсулювання частинок сплаву, тобто. в покритті їхньої поверхні тонким пористим шаром (5–10 %) – щодо маси нікелю чи міді. Другий метод, знайшов найбільш широке використання – обробка поверхні частинок сплаву в лужних розчинах з формуванням захисних плівок, проникних для водню [16].

Конструкція Ni–МН акумуляторів. Ni–МН акумулятори циліндричною форми. Позитивний і негативний електроди, розділені сепаратором, згорнуті як рулон, який вставлено до корпусу і закриті герметизуючою кришкою з прокладкою (рис. 2.14). Кришка має запобіжний клапан, що спрацьовує при тиску 2–4 МПа у разі збою при експлуатації акумулятора.

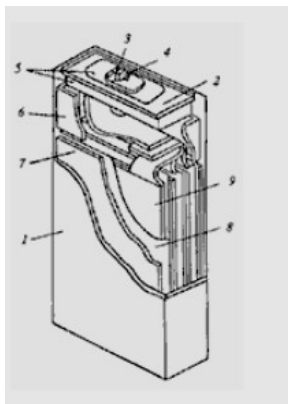


1–корпус; 2–кришка; 3–ковпачок клапана; 4–клапан; 5–колектор позитивного електрода; 6– ізоляційне кільце; 7– негативний електрод; 8–сепаратор; 9–позитивний електрод; 10–ізолятор

Рис. 2.14. Конструкція нікель–металогідридного (Ni–МН) акумулятора

У призматичних Ni–МН акумуляторах позитивні й негативні електроди розміщені по черзі, а поміж них розміщується сепаратор. Блок електродів вставлено в металевий чи пластмасовий корпус і закритий герметизуючою

кришкою. На кришці, зазвичай, встановлюється клапан чи датчик тиску (рис. 2.15).



1–корпус; 2–кришка; 3–ковпачок клапана; 4–клапан; 5–ізоляційна прокладка; 6–ізолятор; 7–негативний електрод; 8–сепаратор; 9 – позитивний електрод

Рис. 2.15. Конструкція Ni–MH акумулятора

У Ni–MH акумуляторах використовується лужний електроліт з КОН з добавкою LiOH. Як сепаратор в Ni–MH акумуляторах застосовують нетканний поліпропілен – поліамід завтовшки 0,12–0,25мм, оброблені змочувачем. Позитивний електрод у Ni–MH акумуляторах застосовують позитивні окисно–нікелеві електроди, аналогічні які у Ni–Cd акумуляторах. У Ni–MH акумуляторах переважно застосовують металокерамічні, а останні роки – повстяні і пінополімерні електроди.

Негативний електрод. Практичне використання у Ni–MH акумуляторах знайшли п'ять конструкцій негативного металогібридного електрода:

- ламельна, коли порошок воденьабсорбуючого сплаву зі сполучною речовиною чи зв'язуючого, запресовані в нікелеву сітку;
- пінонікелева, коли пасту зі сплавом і сполучною речовиною вводять у пори пінонікелевої основи, і потім сушиться і пресується (вальцується);
- фольгова, коли паста зі сплавом і сполучною речовиною наноситься на перфоровану нікелеву чи сталеву нікельовану фольгу, і потім сушиться і пресується;
- вальцована, коли порошок активної маси зі сплавом і зв'язувальної речовини, наноситься вальцуванням (прокаткою) на розтягну нікелеву решітку чи мідну сітку;

– спечена, коли порошок сплаву напресовується на нікелеву сітку і після цього спікається у атмосфері водню.

Питомі ємності металогідридних електродів різних конструкцій близькі за значенням і визначаються, переважно, ємністю застосовуваного сплаву.

Характеристики Ni–МН акумуляторів. Електричні характеристики.

Питома ємність металогідридних електродів становить 0,24–0,3 А·год/г чи 1,2–1,5 А·год/см³, щодо у 3 рази перевищує питому ємність кадмієвого електрода. Як воденьабсорбуючий сплав використовують титано–нікелеві чи сплави з лантаном (LaNi₅). Питома енергія НМ–акумуляторів у межах 50–60 Вт·год/кг чи 100–200 Вт·год/л. Напрацювання більшості НМ–акумуляторів при циклуванні за стандартами МЕК (глибина розряду 60 %) становить 500–1000 циклів. Деякими фірмами досягнуто 2000–2500 циклів і термін їхньої служби 3–5 років. Більшість НМ–акумуляторів може експлуатуватися в буферному режимі при заряді нормованим струмом 0,01–0,03 Q без обмеження часу [6].

Напруга розімкнутого ланцюга. Значення напруги розімкнутого ланцюга $U_{р.л.}$ Ni–МН–системи точно визначити важко внаслідок залежності рівноважного потенціалу окисдно–нікелевого електрода від рівня окисленості нікелю, і навіть залежності рівноважного потенціалу металогідридного електрода від рівня насичення його воднем. Проте, при приблизному значенні потенціалу 0,490 В для електрода $Ni(OH)_2 \mid NiOOH$ і за значення потенціалу – 0,828 В для металогідридного електрода, за значення тиску водню 0,1 МПа, значення $U_{р.л.}$ становитиме 1,318 В. Зниження рівноважного тиску водню удесятеро призведе до підвищення теоретичного потенціалу електрода (отже, до зниження $U_{р.л.}$) лише на 29 мВ. Для НМ–електрохімічної системи прийнята номінальна напруга 1,2 В. Через 24 години після заряду акумулятора, напруга розімкнутого ланцюга зарядженого Ni–МН акумулятора перебуває у інтервалі 1,30–1,35 В.

Номінальна розрядна напруга U_p при нормованому струмі розряду $I_p = 0,1–0,2Q$ (Q – номінальна ємність акумулятора) за температури 25 °С

становить 1,2–1,25 В, звичайно кінцева напруга – 1,0 В. Напруга зменшується зі зростанням навантаження (рис. 2.16).

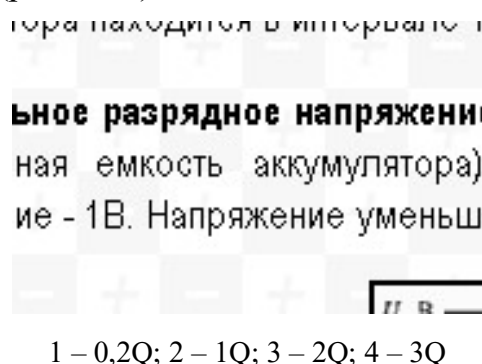


Рис. 2.16. Розрядні характеристики Ni–МН акумулятора за нормальної температури 20°C і різних нормованих струмах навантаження

Ємність акумуляторів. Із підвищенням навантаження (зменшення часу розряду) і за зниження температури ємність Ni–МН акумулятора зменшується (рис. 2.17). Особливо діє зниження температури на ємність на великих швидкостях розряду і за температурах нижче 0 °С.

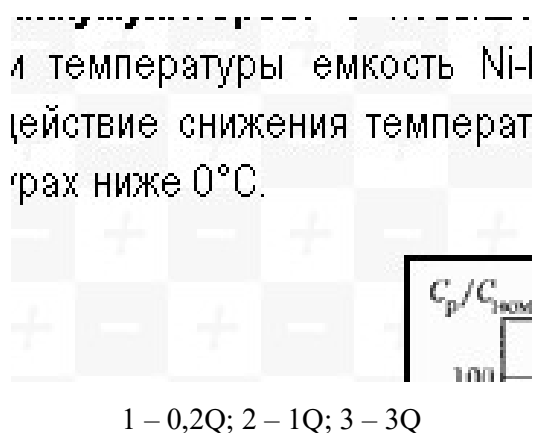


Рис. 2.17. Залежність розрядної ємності Ni–МН акумулятора від температури при різних струмах розряду

Збереження і термін служби Ni–МН акумуляторів. При зберіганні відбувається саморозряд Ni–МН акумулятора. Після місяця зберігання за кімнатної температури втрата ємності 20–30 %, а при подальшому зберіганні втрати зменшуються до 3–7% на місяць. Швидкість саморозряду підвищується зі збільшенням температури (рис. 2.18).

рис.4. Зависимость разрядной емкости

сть и срок службы Ni-MH
умулятора. По прошествии
т 20-30%, а при дальнейш
заморазряда повышается п

1 – 0°C; 2 – 20°C; 3 – 40°C

Рис. 2.18. Залежність розрядної ємності Ni-MH акумулятора від часу збереження за різних температурах

Коефіцієнт корисної дії НМ-акумуляторів. Для НМ-акумуляторів ККД за напругою становить 83–87 %. Віддача за ємністю і за енергією НМ-акумуляторів залежить від швидкостей перебігу основної і побічної (виділення кисню) реакцій на оксидно-нікелевому електроді. При зарядній ємності Q_3 до $0,8 Q_{\text{ном}}$ швидкість побічної реакції дуже мала.

Останніми роками ряд фірм почали випуск потужних НМ-аккумуляторів циліндричною і призматичної форм ємністю 3,6–14 А·год для гібридних автомобілів. Ці акумулятори здатні розряджатися нормованими струмами більш 20 Q. Батареї з цих акумуляторів (до 240 акумуляторів в батареї) мають питому потужність 0,9–1,1 кВт/кг. Характерні приклади: батарея фірми Panasonic з 240 призматичних акумуляторів ємністю 6,5 А·год має потужність 1080 Вт/кг, батарея фірми Makevell з циліндричних акумуляторів ємністю 3,4 А·год – 870 Вт/кг, батарея фірми Varta 1100 Вт/кг за 20°C і 500 Вт/кг за – 25°C. Термін служби батареї фірми Varta становить 2400 циклів при 100 % глибині розряду, 5000 циклів – при 80 %-вій, 78000 циклів – при 12 %-вій, 255000 циклів – при 5 %-вій та 360 000 циклів – при 4 %-вій глибині розряду.

Зарядка Ni-MH акумулятора. Напрацювання (кількість розрядно-зарядних циклів) і термін їхньої служби Ni-MH акумулятора значною мірою визначаються умовами експлуатації. Напрацювання знижується зі збільшенням глибини і швидкості розряду. Напрацювання залежить від швидкості заряду і способу контролю його закінчення. Залежно від типу Ni-MH акумуляторів,

режиму праці та умов експлуатації акумулятори забезпечують від 500 до 1000 розрядно–зарядних циклів при глибині розряду 80 % і мають термін служби від 3 до 5 років.

Задля більш надійної роботи Ni–MH акумулятора протягом гарантованого терміну слід дотримуватися рекомендацій і інструкції виробника. Найбільшу увагу слід приділити температурному режиму. Бажано уникати перерозрядів (нижче 1,0 В) та короткі замикання. Рекомендується використовувати Ni–MH акумулятори за призначенням, уникати поєднання бувших у використанні та нових акумуляторів, не припаювати безпосередньо до акумулятора дроти або інші частини.

Нікель–металгідридні акумулятори чутливіші до перезаряду, ніж Ni–Cd. Перезаряд може призвести до тепловому розгону. Зарядка зазвичай проводиться струмом $I_z = 0,1 Q$ впродовж 15 годин. Компенсаційний підзаряд проводять струмом $I_z = 0,01–0,03 Q$ впродовж 30 годин і більше. Прискорений (за 4–5 годин) і швидкий (впродовж години) заряди можливі для Ni–MH акумуляторів, які мають високоактивні електроди. При таких зарядах процес контролюється за зміною температури T та напруги U або іншими параметрами. Швидкий заряд застосовується, наприклад, для Ni–MH акумуляторів, що живлять ноутбуки, стільникові телефони, електричні інструменти, хоча у ноутбуках і стільникових телефонах нині переважно використовують литій–йонні і літій–полімерні акумулятори. Рекомендується також триступінчастий спосіб заряду: перший етап швидкого заряду ($1Q$), заряд зі швидкістю $0,1Q$ впродовж 0,5–1 год для заключній підзарядки, і заряд зі швидкістю $0,05–0,02 Q$ як компенсаційна підзарядка. Інформації про методи заряду Ni–MH акумуляторів зазвичай міститься у інструкціях фірми–виробника, а рекомендований струм зарядки зазначений на корпусі акумулятора. Зарядна напруга U_z при $I_z = 0,3–1,0 Q$ лежить у інтервалі 1,4–1,5 В. Через виділення кисню на позитивному електроді, кількість електрики переданої при заряді (Q_z) більше розрядної ємності (Q_p). У цьому віддача по

ємності ($100 Q_p/Q_3$) становить 75–80 % та 85–90 % відповідно для дискових і циліндричних Ni–МН акумуляторів.

Контроль заряду і розряду. Щоб не допустити перезаряду Ni–МН акумуляторних батарей можна застосовувати такі методи контролю заряду з відповідними датчиками, встановлюваними в акумуляторні батареї чи зарядні пристрої:

- метод припинення заряду по абсолютній температурі T_{\max} . Температура батареї постійно контролюється під час процесу заряду, а під час досягнення максимального значення швидкий заряд переривається;

- метод припинення заряду за швидкістю зміни температури T/t . При застосуванні цього крутість температурної кривої акумуляторної батареї постійно контролюється під час процесу заряду, а коли цей параметр стає вище точно встановленого значення, заряд переривається;

- метод припинення заряду по негативній зміні напруги $\rightarrow U$. Наприкінці заряду акумулятора під час здійснення кисневого циклу починає підвищуватися його температура, приводячи до зменшення напруги;

- метод припинення заряду по максимальному часу заряду t ;

- метод припинення заряду по максимальному тиску P_{\max} . Використовується зазвичай, у призматичних акумуляторах великих ж розмірів та ємності. Рівень припустимого тиску в призматичному акумуляторі залежить з його конструкції і знаходиться в інтервалі 0,05–0,8 МПа;

- метод припинення заряду по максимальній напрузі U_{\max} . Застосовується для відключення заряду акумуляторів з великим внутрішнім опором, що з'являється наприкінці терміну служби через брак електроліту або за зниженої температури.

При застосуванні методу T_{\max} акумуляторна батарея може бути перезаряджена, якщо температура докільля знижується, або батарея може мати простий недостатньо заряду, якщо температура докільля значно підвищується. Метод T/t може застосовуватися дуже ефективно для припинення заряду при низьких температурах докільля. Але якщо його застосувати при вищих

температурах, то акумулятори всередині акумуляторних батарей будуть нагріватись до небажано високих температур доти, поки не буде досягнуто значення T/t для відключення. Для певного значення T/t може бути отримана велика ємність за більш низької температури довкілля, аніж за вищої температури. На початку заряду акумуляторної батареї (як і наприкінці заряду) відбувається швидке підвищення, що може спричинити до передчасного відключення заряду при застосуванні методу T/t . Щоб не допустити цього розробники зарядних пристроїв використовують таймери початкової затримки спрацювання датчика при методі T/t .

Метод $\rightarrow U$ ефективно припинення заряду при низьких температурах довкілля, а чи не при підвищених температурах. У цьому сенсі метод нагадує метод T/t . Задля більшої припинення заряду у випадках, коли непередбачені обставини перешкоджають нормальному переривання заряду, рекомендується також можуть використовувати контроль по таймеру, регулюючому тривалість операції заряду (метод t) [12].

Отже, до швидшого заряду акумуляторних батарей нормованими струмами $0,5\text{--}1,0\text{ Q}$ за температур $0\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ доцільно застосовувати одночасно методи T_{\max} (з температурою відключення $50\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ залежно від конструкції акумуляторів і батарей), $\rightarrow U$ ($>5\text{--}15\text{ мВ}$ на акумулятор), t (зазвичай щоб одержати 120% номінальної ємності) і U_{\max} ($1,6\text{--}1,8\text{ В}$ на акумулятор). Замість методу $\rightarrow U$ можна використовувати метод T/t ($1\text{--}2\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$) з таймером початкової затримки ($5\text{--}10\text{ хв}$).

Після завершення швидкого заряду акумуляторної батареї, в зарядних пристроях передбачають переключення їх уподзаряд нормованим струмом $0,1\text{ Q}\text{--}0,2\text{ Q}$ протягом визначеного часу.

Для Ni-MH акумуляторів категорично не рекомендується заряд при постійному напрузі, оскільки може відбутися «тепловий вихід із ладу» акумуляторів. Це обумовлено тим, що наприкінці заряду відбувається підвищення струму, який пропорційний різниці між напругою електроживлення і напругою акумулятора, а напруга акумулятора наприкінці

заряду знижується через підвищення температури. За низьких температур швидкість заряду має бути зменшена. Інакше кисень не встигне рекомбінувати, що сприятиме зростанню тиску в акумуляторі. Для експлуатацію за таких умов рекомендують Ni–MH акумулятори з високопористими електродами.

Переваги й недоліки Ni–MH акумуляторів. Значне збільшення питомих енергетичних параметрів не єдина перевага Ni–MH акумуляторів перед Ni–Cd акумуляторами. Відмова від кадмію означає також перехід до більш екологічно чистих виробництв. Легше вирішується й проблема утилізації поламаних акумуляторів. Ці переваги Ni–MH акумуляторів визначили швидше зростання обсягів їх виробництва в усіх провідних світових акумуляторних компаній у порівнянні з Ni–Cd акумуляторами. У Ni–MH акумуляторів немає «ефекту пам'яті», властивого Ni–Cd акумуляторам через утворення нікелату в негативному кадмієвому електроді. Проте ефекти, пов'язані з перезарядом оксидно–нікелевого електрода, зберігаються.

Зменшення разрядної напруги, бачимо при частих і довгих перезарядках як в Ni–MH так і в Ni–Cd акумуляторах, можливо усунути при періодичному здійсненні кількох розрядів до 1,0 В. Такі розряди досить проводити кожного місяця. Проте нікель–металгідридні акумулятори поступаються нікель–кадмієвим, які вони покликані замінити, за деякими експлуатаційним характеристикам:

- Ni–MH акумулятори ефективно працюють у вузькому інтервалі робочих струмів, що пов'язані з обмеженою десорбцією водню металгідридного електрода за дуже високих швидкостей розряду;

- Ni–MH акумулятори мають вузький температурний діапазон експлуатації: велика частина їх непрацездатна за нормальної температури нижче мінус 10 °С і вище +40 °С, хоча у окремих серіях акумуляторів коригування рецептур забезпечило розширення температурних меж;

- протягом заряду Ni–MH акумуляторів виділяється більше теплоти, ніж при заряді Ni–Cd акумуляторів, з метою попередження перегріву батареї з Ni–MH акумуляторів у процесі швидкого заряду і/або значного перезаряду в

них встановлюють термо–запобіжники чи термо–реле, які володіють на стінці однієї з акумуляторів у частині батареї;

- Ni–MH акумулятори мають підвищений саморазряд, що визначається неминучістю реакції водню, розчиненої в електроліті, з позитивним оксидно–нікелевим електродом (але, завдяки використанню спеціальних сплавів негативного електрода, вийшло досягти зниження швидкості саморазряду до величин, близьких до показників для Ni–Cd акумуляторів;

- небезпека перегріву при заряді однієї з Ni–MH акумуляторів батареї, і навіть переполюсування акумулятора меншою ємністю при розряді батареї, зростає неузгодженістю параметрів акумуляторів внаслідок тривалого циклування, тому створення батарей з понад 10 акумуляторів категорично не рекомендується усіма виробниками;

- втрати ємності негативного електрода, які мають місце у Ni–MH акумуляторі при розряді нижче 0 В, необоротні, що висуває жорсткіші вимоги добору акумуляторів в батареї і контролю процесу розряду, ніж у випадку використання Ni–Cd акумуляторів, зазвичай рекомендується розряд до 1 В/ак в батареях незначного напруження і до 1,1 В/ак у батареї із 7–10 акумуляторів.

Як зазначалося раніше, деградація Ni–MH акумуляторів визначається, передусім, зниженням при циклюванні сорбуючої здібності негативного електрода. У циклі заряду–розряду відбувається зміна обсягу кристалічної ґраткою сплаву, що зумовлює утворення тріщин і наступної корозії при реакції з електролітом. Утворення продуктів корозії наприклад із поглинанням кисню і водню, у результаті зменшується загальна кількість електроліту і підвищується внутрішній спротив акумулятора. Слід зазначити, що характеристики Ni–MH акумуляторів істотно залежать від сплаву негативного електрода й технології обробки сплаву підвищення стабільності її складу та структури. Це змушує виготовлювачів акумуляторів уважно ставитися у виборі постачальників сплаву, а споживачів акумуляторів – у виборі компанії–виробника [10].

Стандарти та позначення НМ–акумуляторів. Відповідно до стандартів Міжнародної електрохімічної комісії IEC 61436 і IEC 61951–2 циліндричні НМ–акумулятори позначають літерами HR, призматичні – літерами HF та дискові – літерами HB. Після літер для циліндричних НМ–акумуляторів вказують через дробову риску діаметр і висота акумулятора в міліметрах (округлена до цілого в більшу сторону), а призматичних – ширина, товщина і висота. Наприклад, HR15/51, HF15/09/49. Для дискових акумуляторів вказують через дробову риску діаметр і висота, у мм, із використанням розмірності в 1/10 мм. Наприклад, дисковий акумулятор діаметром 15,6 мм заввишки 6,4 мм позначається як HB 156/064. Зазначимо найважливіші вимоги до НМ–акумуляторів за цими стандартами:

- режим заряду нормованим струмом $0,1 Q$ впродовж 16 год за нормальної температури $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$;

- тривалість розряду за нормальної температури $(>20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ нормованим струмом $0,2 Q$ до напруги 0,9 В не менше 42 хвилини для циліндричних і призматичних НМ–акумуляторів і щонайменше 35 хв для дискових;

- термін служби може бути щонайменше 500 циклів;

Дані стандарти не встановлюють вимог до НМ–акумуляторам при підвищених температурах та за температур нижче $0 ^\circ\text{C}$.

Зберігання та експлуатація Ni–MH акумуляторів. Перш ніж розпочати експлуатацію нових Ni–MH акумуляторів слід пам'ятати, що їх необхідно попередньо «розгойдати» для максимальної ємності. Тому бажано мати зарядний пристрій, здатний розряджати акумулятори. Установіть зарядку на мінімальний струм й зарядіть акумулятор, та відразу розрядіть його, натиснувши відповідну кнопку на зарядном пристрої. Якщо такого пристрою під руками немає, можна просто «навантажити» акумулятор на повну потужність і зачекати допоки він розрядиться. Може знадобитися 2–5 таких циклів, залежно від тривалості та температури зберігання на складі й у магазині. Найчастіше умови зберігання далекі від ідеальних, тому багатократне тренування буде найкраще.

Для найефективнішої та найпродуктивнішої роботи акумулятора протягом тривалого часу, його потрібно й надалі, наскільки можна, повністю розряджати (рекомендується ставити пристрій на зарядку тільки тоді, як він відключвся через розряд батареї) і заряджати акумулятор, щоб уникнути появи «ефекту пам'яті» та зменшення життя акумулятора. Для поновлення повної ємності акумулятора, також потрібно проводити тренування. Ефект пам'яті можна усунути також розрядкою великим струмом (в 2–3 рази вище номінального).

Перше й найпростіше правило правильної зарядки будь-якого акумулятора – використання того зарядного пристрою (далі ЗП), який продавалося в комплекті (наприклад, мобільного телефону), або того, де умови заряду відповідають потребам виробника акумуляторів (наприклад, для пальчикових Ni–MH акумуляторів). У кожному разі краще купувати акумулятори і ЗП, рекомендовані виробником. Кожна фірма має технології виробництва та особливості експлуатації акумуляторів. Перед використанням акумуляторів та ЗП необхідно уважно ознайомитися з усіма інструкціями й іншими інформаційними матеріалами.

Найпростіші ЗП зазвичай входять у комплект поставки. Такі ЗП, зазвичай, доставляють користувачам мінімум занепокоєння: виробники телефонів намагаються узгодити технологію заряду з усіма можливими типами акумуляторів, виділені на роботи з цією маркою апарату. Це означає, що й пристрій розрахований працювати з Ni–Cd, Ni–MH і Li–Ion акумуляторами, це ЗП однаково ефективно буде заряджати всі перелічені вище акумулятори, навіть, якщо вони різної ємності [16].

Розрізняють повільні, швидкі й імпульсні ЗП. Відразу варто зазначити, що розмежування це дуже умовно і від фірми–виробника акумуляторів. Підхід до проблеми зарядки приблизно наступний: фірма розробляє різні типи акумуляторів під різні застосування й встановлює кожному за типу рекомендації й вимоги стосовно найсприятливішим методам заряду. Через це

однакові по зовнішнім виглядом (розмірам) акумулятори можуть вимагати застосування різних методів заряду.

«Повільні» і «швидкі» ЗП різняться за швидкістю заряду акумуляторів. Перші заряджають акумулятор струмом, рівним приблизно $1/10 Q$ від номінального, час заряду становить 10–12 годин, у своїй, зазвичай, не контролюється стан акумулятора, що ні дуже добре (повністю й частково виряджені акумулятори повинні заряджатися у різних режимах). «Швидкі» заряджають акумулятор струмом буде в діапазоні від $1/3$ до 1 від величини номіналу. Час заряду 1–3 години. Дуже часто двохрежимний ЗП, реагуюче зміну напруги на клеммах акумулятора у процесі зарядки. Спочатку заряд накопичується в «швидкісному» режимі, коли напруга сягає певного рівня, швидкісна зарядка припиняється, і апарат перетворюється на повільний режим зарядки. Саме через такі ЗП ідеальні для Ni–Cd і Ni–MH акумуляторів. Зараз найпоширеніші ЗП, використовують технологію імпульсної зарядки. Зазвичай, їх можна використовуватиме всіх типів акумуляторів. Особливо ці ЗП добре підходять для продовження терміну експлуатації Ni–Cd акумуляторів, бо руйнуються кристалічні утворення активної речовини (зменшується «ефект пам'яті») у процесі експлуатації. Проте задля акумуляторів з великим «ефектом пам'яті» застосування тільки імпульсного способу заряду недостатньо — необхідний глибокий розряд (відновлення) за спеціальним алгоритмом, щоб зруйнувати великі кристалічні утворення. Звичайні ЗП, і з функцією розряду, на це нездатні. Це можна зробити на сервісній службі з допомогою спеціального устаткування.

Зберігання. Якщо вже ви купили акумулятор і збираєтеся негайно його використовувати, то, вам краще ознайомитися з правила зберігання Ni–MH батарей. Насамперед, акумулятор потрібно вийняти з апарату і подбати про захист від впливу вологи і високих температур. Не можна дозволяти сильного зниження напруги на акумуляторі внаслідок саморозряду, тобто при тривалому зберіганні батарею необхідно періодично заряджати.

Не можна зберігати акумулятор за високої температури, це прискорює деградацію активних матеріалів всередині акумулятора. Наприклад, стала експлуатація і збереження при 45°C призведе до зменшення кількості циклів Ni–MH акумулятора приблизно за 60%. За зниженої температури умови зберігання найкращі, але відзначимо, що саме для зберігання, оскільки віддача енергії при мінусових температурах у будь-яких акумуляторів падає, а заряджати взагалі не можна. Збереження при низьких температурах зменшить саморазряд (наприклад, можна покласти в холодильник, але й у жодному разі над морозильник).

Окрім температури, на термін служби акумулятора істотно впливає ступінь його заряду. Оптимальний ж варіант – зарядити акумулятор перед зберіганням на 40 %. Після тривалого зберігання рекомендується провести ті самі дії, що і для нового акумулятора.

Виробники й перспективність Ni–MH акумуляторів. Відповідно до досліджень, проведених Avicenne Development (Франція), у 2005 р. обсяг випуску Ni–MH–акумуляторів (1621 млн шт.) вже перевершив обсяг випуску НК–акумуляторів (1170 млн шт.). Лідером із виробництва Ni–MH – акумуляторів була фірма SANYO (56 %). У Росії її би серійний випуск Ni–MH–акумуляторів освоїли АТБТ «Завод МЕЗОН» (циліндричні акумулятори чотирьох типорозмірів) і ВАТ «АК Ригель» (циліндричний акумулятор типорозміру AA, призматичні і дискові акумулятори) [12].

Завдяки підвищенню обсягів випуску Ni–MH–акумуляторів та зниження ціни використовуваних матеріалів, нині ціни за 1 А·год НК– і Ni–MH–акумуляторів практично зрівнялися. У табл. 2.3 наведено дані про цінами та обсяги виробництва портативних ПМ–, НК–, літій–йонних і літій–полімерних акумуляторів у 2000 і 2005 р.р.

Таблиця 2.3

Характеристики вартості і обсягів випуску акумуляторів

Акумулятор	2000 р.			2005 р.		
	Обсяг, млн шт.	Обсяг, млн дол. США	Середня ціна, дол.США/шт.	Обсяг, млн шт.	Обсяг, млн дол. США	Середня ціна, дол.США/шт.
НК	1360	1401	1,03	1170	1107	0,95
ПМ	1325	1078	0,81	1621	1043	0,64
Li-Ion	545	2869	5,26	933	2976	3,19
Li-Pol	19	138	7,26	350	1240	3,54
Разом	3249	5486	1,69	4074	6366	1,56

Утилізація. Нікель-металгідридні акумулятори – екологічно чисті, позаяк у них відсутні токсичні і шкідливі елементи, такі як кадмій, свинець і ртуть. Це є одним із основних причин поширення Ni–MH–акумуляторів. Нікель-металгідридні акумулятори, фізичні розміри яких є так само, як і в НК–акумуляторів, природно, збирають по закінченні експлуатації разом із НК–акумуляторами. Хоча Ni–MH–акумулятори не містять кадмію, їх спалювання чи поховання на звалищах видається доцільним через високого в них вмісту важких металів. Автоматичне відділення ПМ– від НК–акумуляторів, наприклад, за принципом розрізнення їх густини, є важким. Тому ПМ– і НК–акумулятори піддаються спільній утилізації з метою вилучення, передусім, кобальту і нікелю (іноді вилучають і рідкісноземельні метали). Нині роботи з отримання Co, Ni і рідкісноземельних металів з Ni–MH–акумуляторів проводять з допомогою процесу гідроелектрометалургії [5].

2.6.2. Літій–йонні акумулятори

Сьогодні найбільшого поширення набувають полімерні **літій–йонні акумулятори** (Li-ion). Ідея їхнього створення появилася ще у 1912 р., але бажаного результату на протязі багатьох досягнути не вдавалося. Сьогодні все більшого поширення набувають літієві батареї. Літій давно вабив до себе розробників, в першу чергу, тим, що такі елементи мають підвищену напругу, і, залежно від матеріалу другого електрода, вона складає величину від 1,5 до 3,6 В. У перших літієвих елементах струми були невеликі, і елементи в основному призначалися для пристроїв з малим споживанням. Сьогодні Li-ion-акумулятори стали повноправними джерелами енергії і по піковій потужності не поступаються своїм конкурентам.

Основні переваги літієвих елементів наступні:

- можливість одержання більш високої напруги (для 3,6 В замість одного літієвого треба взяти три нікель–металогідридних елемента по 1,2 В і з'єднати їх послідовно);
- малий саморозряд не більше 5% на місяць (близько 20 % для Ni-MH);
- значна питома енергоємність на одиницю ваги, понад 100 Вт·год/кг (60 для Ni-MH).

За останнім пунктом поза всякою конкуренцією виявляється нова розробка – Li-полімерні батареї. У батареях вміщено велику кількість енергії. Випадково замкнувши контакти, ви можете замкнутити батарею, що небезпечно. Тому для зберігання запасних батарей випускають спеціальні чохли. Будь–які герметичні акумулятори дуже не люблять перезарядки, при цьому у них значно підвищується внутрішній тиск і температура. При сильному перевищенні тиску в сучасних батареях спрацьовує спеціальний клапан, але це скоріше вже аварійний варіант, ніж робочий. Дані про температуру часто використовують для контролю процесу зарядки і корекції залишкової ємності батареї. Телефон та зарядні пристрої, природно, коректно заряджають акумулятори та, зрозумівши, що зарядка закінчена, припиняють подавати в нього зайві ампер–години, і перезарядка повністю виключається при

використанні відповідних та справних зарядних пристроїв. Немає необхідності розряджати або заряджати сучасні батареї повністю. Зарядку можна починати і закінчувати при будь-якому рівні розрядженого батареї.

У техніці мобільної телефонії сьогодні в основному застосовують літій-йонні та нікель-металогідридні акумулятори. Їх виготовляють взаємозамінними, і при бажанні можна один і той же телефон експлуатувати з різними типами акумуляторів. Розробники електроніки перейшли на 3 контактні батареї і жорстко закладають на одноелементні Li-ion або батарею з трьох Ni-MH-елементів. За питомої енергоємності літієві випереджають Ni-MH. На морозі батареї втрачають частину своєї ємності. Особливо мороз небезпечний для розряджених батарей. Ціна літієвих акумуляторів майже в два рази вище, ніж металогідридних (для батарей однакової ємності і напруги). Порівнюючи акумулятори, що застосовують в мобільних телефонах, можна констатувати – габарити літієвих на даний момент приблизно вдвічі менше. Імовірність протікання електроліту в обох типів зведена до мінімуму насамперед тим, що їх корпус не є активним елементом (тобто не бере участі в електрохімічних реакціях). Літій-йонний акумулятор (англ. Lithium-ion battery, скорочено Li-ion) — тип електричного акумулятора, широко розповсюджений в побутовій електроніці. Перший літій-йонний акумулятор розробила корпорація Sony в 1991 р.

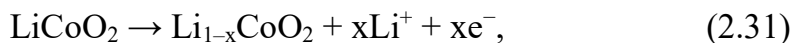
У літій-йонному акумуляторі накопичення заряду відбувається за рахунок міграції іонів літію між катодом і анодом, розділених електролітом. Матеріалом катода служить кераміка зі значним вмістом літію (наприклад, LiCoO_2), в якій іони літію завдяки малим розмірам доволі рухливі. Матеріалом анода зазвичай служить графіт, в який іони літію можуть проникати й інтеркалюватися між шарами. При накладенні постійної напруги іони літію виходять із анода, проходять через електроліт й осідають в графіті, заряджаючи його. При відключенні напруги в електроліті утворюється подвійний шар, який не дозволяє іонам перебігти назад. Розрядка відбувається практично тільки за рахунок електричного струму через зовнішнє коло [6].

Характеристики:

- енергетична густина: 110 ... 200 Вт·год/кг;
- внутрішній опір: 150 ... 250 мОм (для батареї 7,2 В);
- число циклів заряд/розряд до втрати 20 % ємності: 500—1000;
- час швидкого заряду: 2–4 години;
- допустимий перезаряд: дуже низький;
- саморозряд при кімнатній температурі: 7 % на рік;
- напруга максимальна в елементі: 4,18..4,20 В (повністю заряджений);
- напруга мінімальна: 2,5–2,75 В (повністю розряджений);
- струм навантаження відносно ємності (Q);
- піковий: більше 2 Q;
- найбільше допустимий: до 1 Q;
- діапазон робочих температур: мінус 20 – +60 °С;
- обслуговування: не регламентується.

Спочатку в якості від'ємних пластин застосовували кам'яновугільний кокс, надалі став застосовуватися графіт. У якості позитивних пластин використовують оксиди літію з кобальтом або марганцем. При заряді літій-йонних акумуляторів перебігають наступні реакції:

на позитивних пластинах:



на від'ємних пластинах:



При розряді протікає зворотна реакція.

Недоліки. Акумулятори Li-ion схильні вибухового руйнування при перезаряді та / або перегріві. Для боротьби з цим явищем усі побутові акумулятори забезпечуються вбудованої електронної схемою, яка запобігає

перезаряду і перегріву внаслідок занадто інтенсивного заряду. За необережного поводження можуть мати більш короткий життєвий цикл у порівнянні з іншими типами акумуляторів. Глибокий розряд повністю виводить з ладу літій-йонний акумулятор.

Оптимальні умови зберігання Li-ion-акумуляторів досягають при 40%-вому заряді від ємності акумулятора при температурі близько 5°C. При цьому низька температура є більш важливим фактором для малих втрат ємності при довготривалому зберіганні. Середній термін зберігання (служби) літійового АКБ складає в середньому 36 місяців, хоча може коливатися в інтервалі від 24 до 60 місяців. Суворі умови зарядки літій-йонних акумуляторів ускладнюють їх використання в альтернативній енергетиці. Це пов'язано з тим, що вітрогенератори і сонячні панелі не в змозі забезпечити постійний струм на всьому протязі циклу заряду.

Старіння. Літійові акумулятори старіють, навіть якщо не використовують. Літій-полімерні і літій-йонні акумулятори знижують ємність, на відміну від нікелевих і нікель-метал-гідридних, під впливом заряду. Чим більше заряд акумулятора і температура при його зберіганні, тим менше термін його служби. Зберігати їх краще зарядженими на 40–50%, і температурі 0–1 °C. Перезаряд, як і перерозряд, «випалює» ємність акумулятора.

Літій-полімерний акумулятор – досконаліший різновид літій-йонного акумулятора. Використовується переважно в портативній техніці, приблизно з 1996 року. Винайдений у Bellcore. **Переваги** такого різновиду акумуляторів:

- низька вартість (у тому числі виробництва);
- мала вага;
- висока густина енергії;
- стійкіші до фізичних ушкоджень;
- екологічно безпечні;
- можуть приймати різноманітні гнучкі форми;
- низький саморозряд.

Недоліки:

- не призначені для роботи за низьких температур;
- низькі струми віддачі.

Можливість заміни рідкого органічного розчинника на полімерний при якому повинна знизитись ймовірність його витікання, і збільшитись безпечність роботи літій іонного акумулятора вивчалась з самого початку комерціалізації цих джерел струму. В основі ідеї літій–полімерного акумулятора (Li-pol) лежить явище переходу деяких полімерів у напівпровідниковий стан в результаті вживлення у них іонів електроліту. Провідність полімерів за таких умов зростає більше ніж на порядок. Основні дослідження направлені на пошук полімерних електролітів, теоретично можлива густина енергії в таких акумуляторів у декілька разів більше ніж у літій–йонних.

До теперішнього часу розроблені і серійно виготовляють літієві джерела струму із електролітами, які можуть бути розділені на три групи:

- сухі полімерні електроліти (на основі поліетиленоксиду, в який вводять різні солі літію).
- гель–полімерні електроліти, які утворюються при вживленні в полімер (або суміш полімерів) із солями літію пластифікатора–розчинника;
- неводні розчини солей літію, сорбовані у мікропористій полімерній матриці.

У порівнянні із рідкими електролітами у літій–йонних акумуляторах, полімерні електроліти мають меншу провідність, яка значно знижується при температурах нижче нуля. Сучасні літій–полімерні акумулятори мають питомі характеристики порівнянні із літій йонними. Але завдяки відсутності рідкого електроліту вони є більш безпечні ніж літій–йонні. Вони компактні і можуть бути виконані будь–якої конфігурації. Робочі густини струму у них незначні, і електричні характеристики значно погіршуються при зниженні температури через кристалізацію полімеру. Літій–полімерні акумулятори є як із літій–йонним електролітом, так і з анодом із металічного літію. Досягнуті густини струму та розширення температурного інтервалу використання дозволяє

використовувати ці акумулятори у мобільних телефонах, ноутбуках та іншій цифровій техніці. Із появою літій–полімерних акумуляторів товщиною всього 1 мм відкриваються нові можливості щодо мініатюризації радіоелектронних пристроїв. Іноді для зниження внутрішнього опору літій–полімерних батарей використовують добавки гелевого електроліту. Більшість сучасних батарей є гібридами літій–йонних і літій–полімерних акумуляторів із добавками селевого електроліту. У літій–полімерних акумуляторах замість сепаратора використовують твердий електроліт. Порівняльні випробування літій–полімерних акумуляторів і акумуляторів із рідким електролітом (табл. 2.4).

Таблиця 2.4

Результати випробувань акумуляторів на безпечність

Вид випробувань	Акумулятор із гелево-полімерним електролітом	Акумулятор із рідким електролітом
Прокол голкою	Не було змін	Вибух, дим, витікання електроліту, підвищення температури до 250 °C
Нагрів до 200 °C	Не було змін	Вибух, витікання електроліту
Струм короткого замикання	Не було змін	Витікання електроліту, підвищення температури на 100 °C
Перезаряд (600 %)	Здуття	Вибух, витікання електроліту, підвищення температури на 100 °C

Таблиця 2.5

Основні характеристики LiPo акумуляторів Kokam

Назва	Ємність, мА·год	Розміри, мм	Вага, г	Максимальний струм
Kokam 145	145	27.5x20.4x4.3	3,5	0,7A, 5Q
Kokam 340SHC	340	52x33x2.8	9	7A, 20Q
Kokam 1020	1020	61x33x5.5	20,5	3A, 3Q
Kokam 1500HC	1500	76x40x6.5	35	12A, 8Q
Kokam 1575	1575	74x41x5.5	32	7A, 5Q

За ціною, у перерахунку на одиницю ємності літій полімерні акумулятори коштують стільки ж, як і Ni-MH.

Виробники. На сьогодні є декілька великих фірм-виробників літій-полімерних акумуляторів. Лідером за кількістю випущених акумуляторів і одним із найкращих за якістю є Kokam. Також відомі Thunder Power, I-Rate, E-Tec, і Tanic. Асортимент ємності акумуляторів досить широкий – від 50 до 3000 мА·год. Для одержання більших ємностей використовують паралельне з'єднання акумуляторів. За формою усі батареї плоскі. Як правило, їх товщина менше самої короткої сторони більше ніж у 3 рази, і виводи роблять із короткої сторони у вигляді плоских пластин [18].

Компанія I-Rate швидкозарядних акумуляторів поки що не випускає, і їх акумулятори мають одну особливість: один із електродів у них алюмінієвий, і паяти його проблематично. Це робить їх незручними при самотійному складанні батареї. Акумулятори E-Tec – дещо середнє, вони не заявлені як швидкокорозрядні, але їх струм розряду вище, ніж у звичайних – 5–7Q.

Лідерами за популярністю є Kokam і Thunder Power, причому Kokam в основному використовують у легких і середніх моделях, а Thunder Power на середніх, великих і гігантських (більше 10 кг!). Очевидно, це обумовлено ціною і наявністю в асортименті потужних зборок – до 30 В і 8 А·год ємністю. Далі йдуть Tanic і E-tec, а от про I-rate згадок мало. Platinum Polymer популярний чомусь тільки в Америці, причому використовують його майже виключно на повільних слоуфлаєрах.

Заряд літій-полімерних акумуляторів. Заряд акумуляторів здійснюють за досить простим алгоритмом – заряд від джерела постійної напруги при 4,20 В/елемент із обмеженням струму в 1Q. Заряд вважається завершеним, коли струм впаде до 0,1–0,2 Q. Після переходу у режим стабілізації напруги при струмі в 1 Q акумулятор набирає приблизно 70–80 % ємності. Для повного заряду необхідний час близько 2-х годин. До зарядного пристрою висувають досить жорсткі вимоги до точності підтримання напруги в кінці заряду – не гірше 0,01 В/елемент.

Із представлених на ринку зарядних пристроїв можна виділити два основних типи – прості, не «компютерні» зарядні пристрої, в ціновій категорії 10–40 \$, призначені тільки для літєвих акумуляторів, і універсальні – в ціновій категорії 120–400 \$, призначені для різних типів акумуляторів, в тому числі і для LiPo і Li-Ion. Перші, як правило, мають тільки світлодіодну індикацію заряду, кількість елементів і струм у них виставляють перемичками. Перевага таких зарядних пристроїв – низька ціна. Головний недолік – деякі з них не вміють правильно показувати закінчення заряду. Вони показують лише момент переходу від режиму стабілізації струму до режиму стабілізації напруги, що складає приблизно 70–80 % ємності. Для повного закінчення заряду необхідно ще зачекати 30–40 хвилин. У іншій групі зарядних пристроїв можливості набагато ширші, як правило, вони всі показують напругу, струм і ємність (мА·год), яку акумулятор «прийняв» у процесі заряду, що дозволяє більш точно визначати, наскільки заряджений акумулятор [18].

Експлуатація і заходи безпеки. Можна з упевненістю сказати, що літій–полімерні акумулятори самі «ніжні» акумулятори із існуючих, тобто вимагають обов'язкового виконання декількох нескладних, але обов'язкових правил, через невиконання яких трапляється або пожежа, або вихід з ладу акумулятора. Ось вони у порядку зменшення небезпеки:

1. Заряд до напруги, що перевищує 4,20 В/елемент.
2. Коротке замикання акумулятора.
3. Розряд струмами, що перевищують рекомендовані або нагрівають акумулятор вище 60 °С.
4. Розряд нижче напруги 3,00 В/елемент.
5. Нагрів акумулятора вище 60°С.
6. Розгерметизація акумулятора.
7. Зберігання у розрядженому стані.

Невиконання перших трьох пунктів призводить до пожежі, всіх інших – до повної або часткової втрати ємності.

На сьогодні існує непорозуміння, викликане маркетинговим підходом. Представлені на ринку літій–полімерні акумулятори насправді є звичайними літій–йонними акумуляторами у пластиковому корпусі. Технічно вони відрізняються лише зовнішньою формою та оболонкою (так званий pouch–bag формат). Реальні літій–полімерні акумулятори через свої надзвичайно низькі характеристики не були представлені для продажу на ринку, хоча через їх перспективні переваги роботи по їх дослідженню та розробці проводяться і надалі.

Оригінальний тип батарей, що називалися «літій–полімерні», технологічно були подальшим розвитком звичайних літій–йонних акумуляторів та літієвих батарей. Головною відмінністю було використання щільного полімерного електроліту (англ. solid polymer electrolyte, SPE), наприклад, поліетиленгліколю, поліакрилонітрилу, оргскла (поліметилметакрилат) або полівініліденфториду, замість електроліту з солями літія (наприклад, LiPF_6), що містяться у органічному розчиннику таких як етиленкарбонат $((\text{CH}_2\text{O})_2\text{CO})$, диметилкарбонат або диетилкарбонат $(\text{OC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2)$.

Твердий електроліт може бути поділений на три наступних види: сухий, гелевий та пористий. Сухий електроліт був першим, що використовувався у прототипах батарей у 1978 році Мішелем Армандом та у 1985 році компаніями ANVAR, Elf Aquitaine та Hydro Quebec. Із 1990 року кілька організацій, зокрема такі як Mead та Valence з США та GS Yuasa з Японії, розробили акумулятори з гелевим полімерним електролітом. У 1996 р. компанія Bellcore оголосила про створення літій–полімерного акумулятора із використанням пористого твердого полімерного електроліту.

Паралельно до розвитку «полімерного електроліту» термін «літій–полімерний акумулятор» почав використовуватись для звичайних літій–йонних акумуляторів у гнучкому корпусі–«мішечку» (англ. pouch bag). Приблизний час появи таких акумуляторів на ринку побутової електроніки був 1995 р [16].

Літієві акумулятори зі справжнім полімерним електролітом. Хоча назва «літій–полімерні» застосовується переважно до літій–іонних акумуляторів у гнучкому корпусі (англ. pouch format), що містить рідкий електроліт існують також і акумулятори зі справжнім полімерним електролітом, які, тим не менш, так і не були комерціалізовані та досі є темою досліджень. Прототипами таких акумуляторів можна вважати ті, що є проміжними між традиційними літій–іонними та повністю пластиковими акумуляторами (англ. solid–state lithium–ion battery).

Простіший підхід – це використання полімерної матриці з полівініліденфториду або поліакрилонітрилу, заповненою гелем зі звичайними солями та розчинниками (наприклад, згадана вище LiPF_6 у етиленкарбонаті, диметилкарбонаті або диетилкарбонаті). Ніші згадує, що Sony розпочала розробки літій–іонних акумуляторів з гелевим полімерним електролітом у 1988 р., ще до комерціалізації звичних на сьогодні акумуляторів з рідким електролітом у 1991 р. У той час вважалось, що полімерні акумулятори є найбільш перспективними та те, що вони стануть незамінними. З часом цей тип акумуляторів був виведений на ринок у 1998 р. Однак Скорсаті аргументує, що, за умови суворого дотримання термінології, заповнені гелем мембрани не можна вважати «справжніми» полімерними електролітами, радше гібридними системами, де електроліт у рідкій фазі утримується у полімерній матриці. Хоча ці електроліти і можуть бути сухими на дотик, вони все одно мають у собі від 30 % до 50 % рідкого розчинника. Із огляду на таку позицію питання визначення «полімерного акумулятора» залишається відкритим.

Інший термін, що застосовується у літературі для даної системи включає назву «гібридний полімерний електроліт» (англ. hybrid polymer electrolyte), у якому слово «гібрид» позначає комбінацію полімерної матриці, рідкого розчинника та солі. Ця система подібна до тої, що розробили Bellcore у 1996, що мала назву «пластиковий» літій–іонний акумулятор (англ. PLiON) та була комерціалізована у 1999 р.

Щільним полімерним електролітом може бути, наприклад, суміш літій–біс–(флорсульфоніл)іміду (LiFSI) з високомолекулярним поліетиленгліколем, чи високомолекулярним політриметил карбонатом (PTMC). Ефективність таких електролітів зазвичай вимірюється в півелементній конфігурації (англ. half-cell configuration) з використанням як другого електрода металічного літію, створюючи систему подібну до літієвої батареї, але також виконують тести з типовими катодними матеріалами для літій–йонних акумуляторів, таких як LiFePO_4 . Інший підхід до створення акумулятора з полімерними електролітом полягає у використанні неорганічної іонної рідини, наприклад, 1–бутил–3–метилімідазоліум тетрафлороборат як пластифікатора в мікропористій полімерній матриці з поліметилметакрилату.

Термін служби літій–полімерного акумулятора. У середньому такі акумулятори витримують близько 800–900 циклів зарядки. Даний показник є скромними на тлі сучасних аналогів, але навіть не цей фактор можна розглядати як визначальний ресурс елемента. Справа у тому, що такі акумулятори схильні інтенсивному старінню незалежно від характеру експлуатації. Тобто, навіть якщо батарея зовсім не використовується, її ресурс буде скорочуватися. Причому не має значення, це літій–йонний акумулятор або літій–полімерний елемент. Усі джерела живлення, що базуються на літієвій основі, характеризуються даним процесом. Істотну втрату в обсязі можна помітити вже через рік після придбання. Через 2–3 роки деякі батареї і зовсім виходять з ладу. Але багато залежить від виробника, оскільки всередині сегмента теж є відмінності в якості виконання акумулятора. Аналогічні проблеми притаманні й елементам NiMH , які піддаються старінню при різких температурних коливаннях.

Літій–полімерний акумулятор має дещо інші умови експлуатації ніж літій–йонний, так як він володіє сухим і твердим електролітом. Ідеальною температурою для його роботи є 60–100 °C. Тому такий енергоносіє став ідеальним варіантом для джерел резервного живлення в регіонах з жарким

кліматом. Їх спеціально поміщають в теплоізоляційний корпус з вбудованими нагрівальними елементами з живленням від зовнішньої мережі [18].

Недоліки літій-полімерних акумуляторів. Окрім проблем із швидким старінням, такі акумулятори потребують додаткової системи захисту. Пов'язано це з тим, що внутрішнє напруження на різних ділянках може призвести до перегорання. Тому використовується особлива схема стабілізації, що запобігає перегрівання і перезаряді. Ця ж система має й інші недоліки. Головним з них є обмеження струму. Але, з іншого боку, додаткові захисні схеми роблять літій-полімерний акумулятор безпечнішим. Відміність від йонного у плані вартості теж має місце. Полімерні батареї коштують дешевше, але ненабагато. Їх вартість також підвищується через впровадження електронних захисних схем.

Застосування літій-йонних і літій-полімерних акумуляторів:

- Трьохелементний літій-полімерний акумулятор 1300 мА·год, 11,1 В встановлений на радіокерованій моделі літака.
- Портативні пристрої: мобільні телефони і смартфони, ноутбуки та планшети, цифрові фотоапарати і відеокамери, електронні сигарети, портативні ігрові консолі і ліхтарики.
- Електроінструменти: Літій-йонні батареї використовують в акумуляторних дрелях, шліфувальних машинах, електропилках і т. д.;
- Електричні транспортні засоби: через свою низьку вагу літій-йонні батарей використовують для зберігання енергії у електромобілях, велосипедах тощо.
- Широко застосовують в різноманітних радіокерованих моделях як джерело енергії, значно потіснивши двигуни внутрішнього згорання

2.6.3. Гелеві і AGM акумулятори

Для того, щоб досягти герметичності і стійкості, без необхідності в обслуговуванні акумуляторів застосовують дві різні технології: GEL (Gelled Electrolite) і AGM (Absorptive Glass Mat). Обидві технології забезпечують рекомбінацію газів для збереження об'єму електроліту і його «зв'язування» для уникнення витікання.

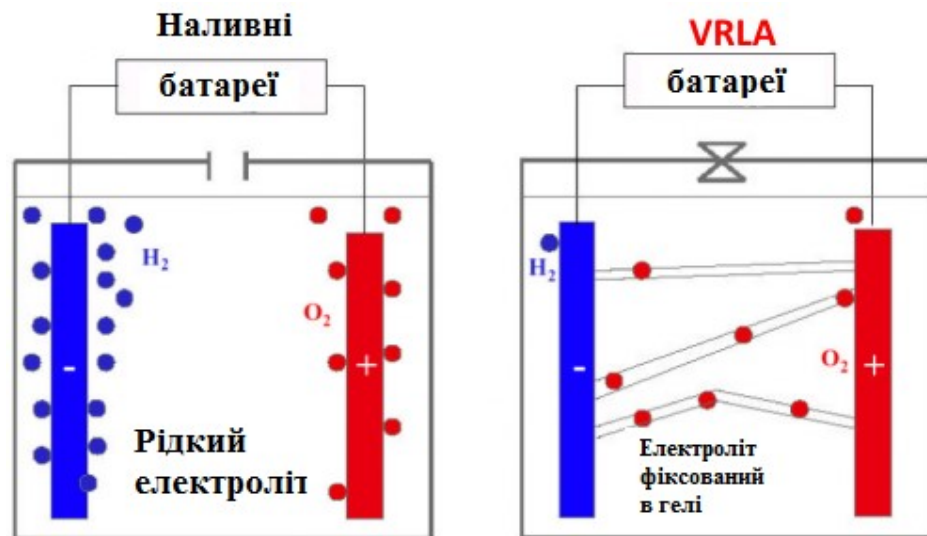


Рис. 2.19. Схематичні відмінності між гелевими і AGM акумуляторами

У гелевих акумуляторах рідкий електроліт доведений до желеподібної, рідкої консистенції шляхом додавання в нього сполук кремнію. У результаті електроліт не витікає при струшуванні і при незначних пошкодженнях корпусу. Ця технологія з'явилася першою, саме тому герметичні необслуговувані акумулятори називають гелевими. Завдяки в'язкому стану в гелевих акумуляторах відбувається рекомбінація газів:

- У результаті хімічної реакції вода у акумуляторі розпадається на водень і кисень.
- Йони водню і кисню залишаються у замкненому просторі акумулятора і, рухаючись по мікропорам і тріщинам в гелі, відновлюють початковий об'єм електроліту.
- Вода всмоктується гелем, відновлюється початковий об'єм електроліту.

У підсумку ми маємо акумулятор, у який не потрібно доливати воду, оскільки вона практично не випарюється. Крім того, не відбувається газовиділення, тому акумулятор може використовуватися в житлових приміщеннях.

Гелеві акумулятори. На сьогоднішній день гелеві акумулятори є одним з найбільш популярних і перспективних джерел живлення. Сучасні виробники АКБ зробили крок далеко вперед і наділили нові пристрої живлення гідними перевагами. Гелеві акумулятори відрізняються більшою ємністю, високими показниками вихідного заряду, а також відмінними технічними характеристиками. У зв'язку з тим, що гелеві акумулятори багато у чому перевершують звичні аналоги, даний вид АКБ все частіше використовується власниками транспортних засобів.

Незважаючи на те що характеристики гелевих акумуляторів продовжують вражати автомобілістів, будова самого АКБ також залишається схожою із звичним свинцевого–кислотним акумулятором. Все ж, гелевий акумулятор має кілька особливостей, які й пояснюють характерні переваги. Так само як і у кисло–свинцевому акумуляторі, гелевий акумулятор має у складі пластини та електроліт. Але, характерним відміну гелевих акумуляторів є стан електроліту. Як відомо, в свинцевих акумуляторах електроліт рідкий. Як стає зрозуміло з назви в сучасних АКБ електроліт знаходиться у вигляді гелю. Даного стану електроліту можна домогтися декількома способами. Однією з найбільш популярних є методика виробництва гелевих АКБ при якій необхідний стан одержують шляхом додавання у робочий склад частинок кремнію. Також нерідко можна зустріти електроліти на основі скловолокна. У даній конструкції використовують спеціальний наповнювач, який складається з скловолокна. У такому випадку оптимальна консистенція виходить завдяки фізичній дії, в той час як інші технології передбачають використання хімічних реакцій [16].

Аналогічні методики з'явилися багато років тому, але отримали активне застосування тільки з моменту освоєння космічного простору. Гелеві

аккумулятори, із принципово новим видом електроліту стали відповідати всім вимогам. Явним недоліком звичайних аккумуляторних батарей був електроліт у рідкому вигляді. Такі аккумуляторні батареї не відповідали вимогам польоту, оскільки електроліт в ході використання міняв свою густину і нерідко витікав. Тому почався активний розвиток гелевих аккумуляторів, які мали найбільш підходящі характеристики.

Однією із явних переваг гелевих АКБ, є однакова продуктивність у будь-якому положенні. Завдяки гелевому електроліту батарею можна перевертати. Також гелева батарея є більш безпечною і екологічною. У разі порушення герметичності батареї, електроліт не буде витікати із корпусу. У складі звичної аккумуляторної батареї знаходиться свинець і сірчана кислоти, які постійно взаємодіють у ході експлуатації. У результаті тривалого використання кислота вивітрюється, а на її місці утворюється вода. У ході експлуатації звичної батареї, рідкий електроліт виділяє велику кількість газу, що робить даний вид АКБ менш практичним. У той час як, гелевий електроліт не пропускає газ за поверхню корпусу АКБ. Газ затримується у парах гелю, та не виходить назовні, зберігаючи безпеку власника.

Оболонка такого аккумулятора повністю герметична, та не вимагає окремого догляду. Даний параметр робить батарею більш безпечною та дозволяє функціонувати у будь-якому положенні. Навіть при пошкодженні корпусу АКБ, електроліт збережеться у складі оболонки. У такому випадку, даний вид АКБ несприйнятливий до зміни температурних умов. Також можна відзначити, що даний вид батарей не боїться масштабних розрядів. Аккумуляторна батарея має більшу кількість резервів. Гелеві аккумулятори при дотриманні умов використання мають досить тривалий термін експлуатації. Як відомо, для того щоб вивести гелевий аккумулятор з ладу, необхідно значною мірою порушити умови використання або піддати корпус батареї серйозним механічним пошкодженням.

Але, незважаючи на ряд переваг, такий тип аккумуляторів має характерні недоліки. Перше що необхідно відзначити, гелевий аккумулятор погано

переносить перезаряд. Це є одним з найбільш вразливих місць даного акумулятора. У разі перезарядження, термін експлуатації гелевого акумулятора скорочується в кілька разів. У зв'язку з цим виникають серйозні вимоги до стану бортової електроніки транспортного засобу на якому буде використовуватися даний вид акумуляторної батареї. Для збереження терміну експлуатації гелевою батареї, генератор автомобіля повинен знаходитися в хорошому стані, у той час як натяг ременя приводу генератора повинен відповідати нормі.

Саме чутливість до перезаряду не дозволяла використовувати гелевий акумулятор на транспортному засобі раніше. Але, сучасні виробники в чому збільшили продуктивність і безпеку акумуляторної батареї, що дозволяє використовувати її для живлення бортової мережі автомобіля сьогодні і отримувати максимальну продуктивність. Також в ході розвитку автомобілебудування збільшилися якість та безпека бортової мережі транспортного засобу, що робить використання сучасних батарей повністю безпечним.

Незважаючи на чутливість до перезаряду, розглянутий вид АКБ спокійно ставиться до масштабних розрядів. Навіть у випадку, якщо напруга акумулятора падає до 10 В, батарея відпрацьовує термін експлуатації і не виходить з ладу. Справа у тому, що навіть при критичному розряді електроліт не випаровується, і відповідно пластини не зазнають окиснення. Тому навіть за мінімальної напруги АКБ прослужить 1500 циклів заряду і розряду.

Відносно недавно стали застосовувати спіральну компоновку акумуляторної батареї. При такій конструкції АКБ пластина виконується у вигляді спіралі, в той час як, у її центрі знаходиться сепаратор з електролітом. Характерні переваги гелевих акумуляторів, роблять їх практично незамінними для транспортних засобів що беруть участь у перегонах, а також для автомобілів, які експлуатують у складних погодних умовах. Завдяки сталості розрядного струму і надійності в експлуатації, така батарея послужить відмінним джерелом живлення. У зв'язку з тим, що даний вид батареї не

виділяє газу, АКБ можна спокійно розміщувати прямо у салоні транспортного засобу. Таким чином, можна знизити кількість проводки, підвищивши безпеку бортової мережі транспортного засобу. Звичайно, одним з найбільш поширених недоліків сучасної акумуляторної батареї є висока ціна. При виборі акумулятора, варто віддавати свою перевагу перевіреним виробникам.

AGM акумулятори. У AGM акумуляторах простір між пластинами заповнений скловолокнистими матами, які вбирають в себе електроліт. Завдяки цьому досягається практично така ж мета, що у гелевих: електроліт не витікає та у порах наповнювача відбувається рекомбінація газів, тобто така ж необслуговувана герметична батарея, як і гелева. Хіба що при пошкодженні корпусу електроліт витече пошкодить розташоване поряд обладнання.

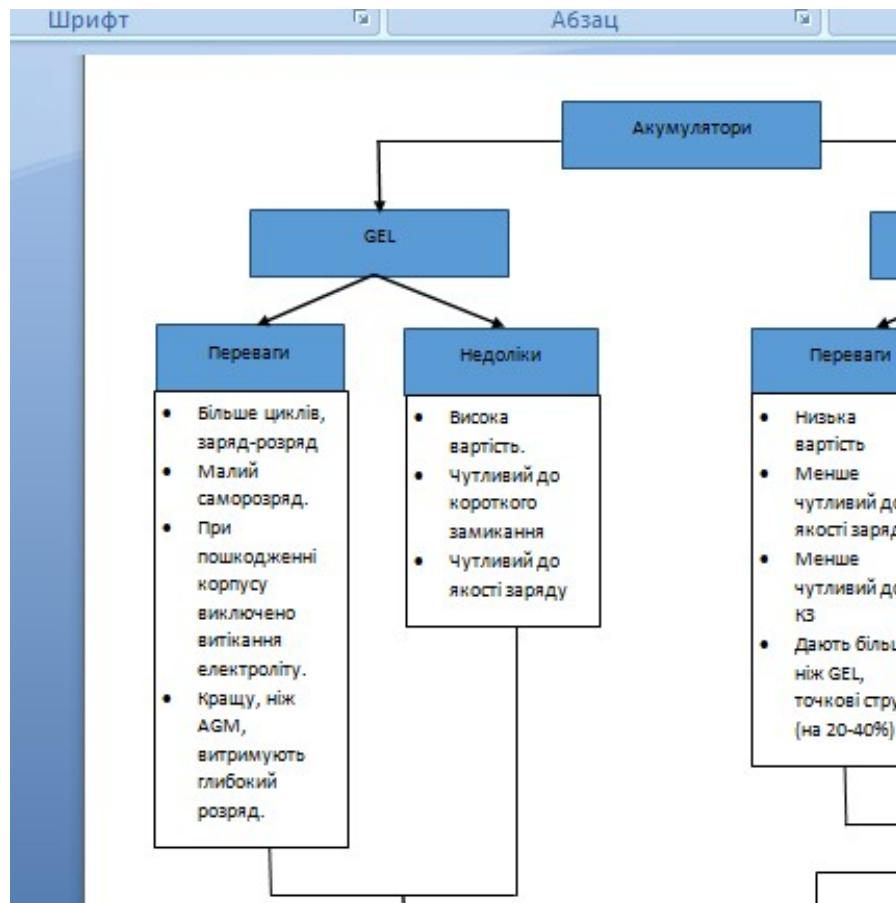


Рис. 2.20. Основні переваги і недоліки гелевих і AGM акумуляторів

Саме тому в дорогих телекомунікаційних системах часто використовують акумулятор типу GEL VRLA. Основні переваги і недоліки двох вище розглянутих типів акумуляторів наведено у табл. 2.6.

Таблиця 2.6

Відмінності гелевих і AGM акумуляторів

Показник	Гелеві	AGM
Циклічний ресурс	В 2–3 рази вище, ніж AGM (біля 600 циклів) за рахунок в'язкого електроліту. Пластины залишаються покриті ним під час глибокого розряду, тому менше схильні до корозії	Біля 300 циклів заряд розряд
Заряд	Дуже вимогливі до точності заряду, його перевищення може призвести до вздуття батареї	Не так критичні до заряду, хоча перевищення напруги при заряді також може привести до кипіння і вздуття батареї
Саморозряд	Величина саморозряду невелика, тому підходять для застосування там, де розряд відбувається малими струмами протягом довгого періоду	Саморозряд інтенсивніше, ніж у гелевих
Перегрівання	Перегрів може викликати вибух батареї	Перегрів не так критичний, але небезпечний
Глибокий розряд	Добре витримує глибокий розряд	Бажана експлуатація при глибині розряду не більше 30%
Пусковий і максимальний струм	Нездатні дати більше струмової величини, особливо стартові, через високий внутрішній опір	Пускові струми більші
Коротке замикання	Дуже чутливі до короткого замикання	Менш чутливі.
Експлуатація	У будь-якому положенні корпусу, крім «догори дном», невеликі пошкодження корпусу не викличе витік електроліту, за рахунок в'язкості останнього	У будь-якому положенні, крім «догори дном»

2.6.4. Використання наноматеріалів у електродних композиціях літєвих джерел струму

Застосування матеріалу з розвинутою питомою поверхнею ($50\text{--}500\text{ м}^2/\text{г}$) та нанорозмірними структурними одиницями відкрило нову сторінку в розробленні активних наноматеріалів для катодів літєвих та літій-йонних джерел живлення. Концептуальний підхід до можливості застосування наноматеріалів у літєвих джерелах струму (ЛДС) здійснений авторами, що пропонують розглядати вплив на експлуатаційні характеристики ЛДС як «істинних» розмірних ефектів (зміни фізичних властивостей наноструктурованого матеріалу порівняно з об'ємним), так і «побічних» (збільшення питомої поверхні для зразка з частинками нанометричного масштабу та ріст його реактивної здатності до літію). Виявлено, що основним фактором, який визначатиме електрохімічні властивості наноструктурованих КМ, є зміна кінетики іонного і електронного транспорту. Різде зменшення довжини дифузійних шляхів дозволяє представити механізм накопичення іонів у нанодисперсному Н-матеріалі, як формування шарів близьких за властивостями до сорбційних та передбачити релаксаційний характер процесу впровадження.

Удосконалення існуючих та розробка нових методів отримання нанодисперсних оксидів металів інтенсифікувала апробацію їх застосування в гальванічних елементах. Зокрема, було виявлено, що нанорозмірність частинок орторомбічного MnO_2 впливає на інтеркаляцію іонів літію для матеріалу з середнім розміром частинок 1 нм ступінь впровадження становить $0,5\text{ Li}^+/\text{моль}$, у той час як при розмірах 10 нм – $0,05\text{ Li}^+/\text{моль}$. Встановлено факт накопичення катіонів поблизу поверхні, тобто для таких наночастинок MnO_2 відносний вміст іонів Mn^{4+} на поверхні становить до 50 %, тоді як для частинок з розмірами близько 10 нм цей вміст не перевищує 5 %. Такі структурні особливості зменшують ймовірність дифузійного проникнення Li^+ у КМ, проте водночас збільшують можливість поверхневої іммобілізації іонів Li^+ при відсутності змін об'єму Н-матеріалу в процесі інтеркаляції / деінтеркаляції.

Додаткові перспективи відкриваються при застосуванні в якості електродних матеріалів ЛДС наноструктур з певним типом морфології (одно- та багатошарові сфери, трубки, дроти, стержні, пластинки, складні форми), структурним впорядкуванням, наявним розподілом та геометрією пор. Такі матеріалами отримують великі переваги при застосуванні не тільки в ЛДС, але й як каталізатори, сенсори газів, матеріали для фотовольтаїки тощо. Зокрема, застосування нанотрубок і нанодротів TiO_2 (діаметр 40–60 нм, довжина – до декількох мікрон) в якості матриці для інтеркаляції літію, відкриває можливість отримання сполук впровадження $\text{Li}_{0.91}\text{TiO}_2$ (питома енергія 305 А · год/кг) при потенціалах 1,5–1,8 В відносно металічного літію із збереженням питомої ємності при циклюванні [16].

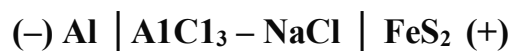
Одним із способів збільшення питомої енергії електродного матеріалу є застосування систем, структурні одиниці яких представляють собою кластери об'єднання окремих наночастинок. Більшість методів отримання наноструктурованих матеріалів базуються на застосуванні темплатів – полімерних чи неорганічних матриць (оксиди кремнію чи алюмінію, вуглецеві наноструктури), які містять впорядковані масиви мікро-, мезо- та макропор. Варто зазначити, що при використанні такого матеріалу в якості компонента електродної композиції ЛДС, пористість матеріалу веде до покращення його електронно іонних транспортних характеристик для іонів Li^+ , збільшення відносного об'єму активного матеріалу, який приймає участь у процесі струмотворення через збільшення площі інтерфейсу електрод / електроліт. При переході від субмікро до нанорозмірних частинок електродного матеріалу підвищення питомої ємності здійснюється в основному внаслідок збільшення числа поверхневих позицій для імобілізації іонів літію. Водночас розмір пор повинен відповідати розміру молекул електроліту та враховувати його фізико-хімічні характеристики. Вирішення цієї проблеми лежить у площині контрольованого отримання наноматеріалів, розподіл пор за розмірами для яких характеризується кількома максимумами.

Переваги застосування наноструктурованих електродних матеріалів у технології конструювання ЛДС: можливість релаксації напруг, які виникають в процесах інтеркаляції / деінтеркаляції літію, що веде до кращої стабільності при циклюванні; протікання процесів / реакцій, неможливих для об'ємного матеріалу, що спричинюватиме оборотність процесів впровадження / екстракції іонів літію в електродний матеріал; збільшення площі контакту електрод / електроліт, що обумовлює збільшення швидкостей процесу заряд / розряду; зменшення дифузійних відстаней транспорту електронів, що визначатиме можливість застосування матеріалів з низькою електронною провідністю. Можливість оптимізації роботи матеріалу через контроль форми та розміру частинок має певні недоліки: збільшення ймовірності процесів взаємодії між електродом і електролітом через ріст площі поверхні, що веде до саморозряду, зменшення кількості циклів і коротшого терміну служби ЛДС; агломерація часток, що приводить до нижчих питомих енергій на одиницю об'єму; використання складніших і дорожчих методів отримання.

Таким чином, комплексне дослідження змін основних фізико хімічних властивостей об'ємних фаз при переході їх у наностан дозволяє реалізувати високу (у ряді випадків унікальну) ефективність використання наноструктурованих систем і гібридних матеріалів на основі оксидів Zr елементів у процесах іонного і електронного обміну для створення джерел струму з рекордною питомою ємністю, максимальними значеннями енергії Гібса системи в процесі перебігу струмотворчих реакцій та високою кулонівською ефективністю [18].

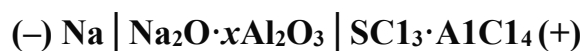
2.6.5. Вторинні високотемпературні джерела струму

Вторинний гальванічний елемент (акумулятор)

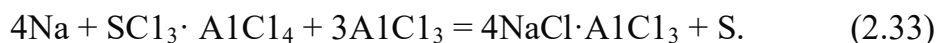


працює при відносно низьких температурах: 180–250 °С. У ньому сепаратором служить пористе скло, поверх якого з боку позитивного електрода знаходиться сітка з молібдену. Склад електроліту: AlCl_3 (54,5 %) – NaCl (45,5 %). Добавка до електроліту невеликих кількостей SnCl_2 покращує роботу акумулятора. Такий акумулятор може витримувати до 500 циклів розряд–заряд.

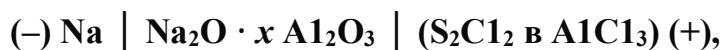
До високотемпературних акумуляторних систем відносяться також системи, які використовують у якості електроліту β -глинозем – $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$. Цей керамічний матеріал при підвищених температурах має відносно велику іонну електропровідність за рахунок великої рухливості катіонів натрію. Останнім визначається те, що в якості анодного матеріалу в такого типу ХДС використовується металічний натрій. Прикладом такого ХДС може бути система



Сумарний струмоутворюючий процес у якій можна представити реакцією:



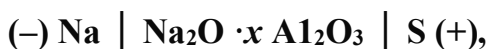
Елемент працює за температури 250 °С, його максимальна ЕРС складає 4,2 В, а термін служби близько 7000 годин. За аналогічним принципом працює і ХДС типу



який працездатний за температур 175–200 °С та в якому перебігає сумарний процес:



Значні успіхи за останні десятиріччя було досягнуто у розробці перезаряджуваних джерел струму:



у якому як активна речовина позитивного електрода використовується елементарна сірка. В таких ХДС натрій і матеріал позитивного електрода розділяють шаром β -глинозему. Сірка використовується у зв'язаному стані (у вигляді полісульфідів натрію, які змішують з графітовим порошком). Цей елемент працює при температурі 350 °С. Електродні реакції приблизно такі, як і в описаному раніше натрій–сірчаному елементі. Такий елемент витримує до 500 циклів розряд–заряд.

Зроблені спроби створити перезаряджувану систему на основі електрохімічної пари Li/Cl_2 . При заряді такого ХДС на катоді виділяється літій, який вбирається пористою матрицею, на аноді утворюється хлор, який сорбується на високо розвиненій поверхні пористого вуглецевого електрода. Таким чином, хлор не відводиться від джерела струму, а залишається в об'ємі акумулятора. Негативний і позитивний електроди розділяють загущеним електролітом, основним компонентом якого є хлорид літію. Електроліт загущується порошком Al_2O_3 . Електрорушійна сила такого ХДС близько 3,5 В. Воно може працювати впродовж декількох сотень циклів розряд/заряд.

Історія розроблення та впровадження натрієво–сірчаного акумулятора. У 1966 р. з'явилося перше повідомлення про високотемпературний сірчано–натрієвий акумулятор з використанням твердого поліалюмінату натрію в якості електроліту (фірма «Форд» США), Цей

аккумулятор відразу привернув увагу дослідників та на його розробку були спрямовані значні зусилля в багатьох країнах світу. Основні переваги цього аккумулятора – високі значення питомої енергії і потужності, хороша оборотність, відсутність побічних реакцій, герметичність і головне дешевизна, доступність основних реагентів – сірки та металевого натрію. Недоліком аккумулятора є висока робоча температура: 300–350 °С. На відміну від інших варіантів аккумуляторів у ньому використовується твердий електроліт й рідкі реагенти. Твердий електроліт одночасно виконує функції сепаратора, що розділяє реагенти обох електродів.

Струмоутворюючі реакції. При розряді натрій анодно окиснюється до іонів натрію Na^+ , які входять у твердий електроліт та беруть участь у перенесенні струму в ньому. На позитивному електроді сірка відновлюється та за участі іонів натрію, які надходять із електроліту, утворюють різноманітні полісульфіди натрію Na_2S_m . Загальну струмоутворюючу реакцію можна розбити на дві стадії:



На стадії А утворюється розплавлений Na_2S_5 , який не змішується із розплавленою сіркою; таким чином виникає двофазна рідка система. У стадії Б, коли вся вільна сірка вже вичерпана, система є однофазною. Температура плавлення полісульфідів із значенням m від 3 до 5 лежить в діапазоні 235–285 °С.

В принципі можливе і подальше відновлення Na_2S_5 ; кінцевим продуктом реакції був би простий сульфід Na_2S . Однак сульфід, а також дисульфід натрію Na_2S_2 мають більш високі температури плавлення й тому утворюють тверді фази, що істотно зменшує зворотність аккумулятора. Внаслідок чого в якості

граничної (теоретичної) ємності приймають ємність при повному перетворенні чистої сірки в чистий трисульфід натрію Na_2S_3 .

Використання у натрієво-сірчаному акумуляторі високої робочої температури пов'язано не тільки з прагненням до збільшення провідності електроліта, але також із необхідністю роботи у системі, яка не містить твердих реагентів або проміжних речовин.

Властивості та склад електроліту. Розрізняють дві кристалографічні модифікації поліалюмінатів натрію $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$, відрізняючись відносним вмістом натрію: β -алюмінат зі значенням n від 9 до 11 та β'' -алюмінат із значенням n 3–5. При температурі 300 °С питома електричної провідності β -фази складає 3–10 См/м. Значення провідності залежить від умов приготування електроліту. Воно збільшується в 2–3 рази при додаванні оксиду магнію або літію. Однак при цьому погіршується стабільність при роботі та з'являється гігроскопічність, яка ускладнює виготовлення акумулятора. Оптимальні за складом варіанти електроліту, мають питому електричну провідність 10–15 См/м при температурі 300 °С.

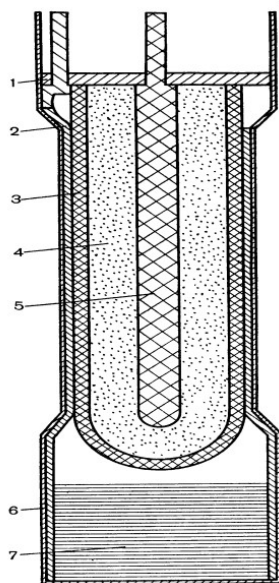
Істотною проблемою є стабільність електроліту при роботі. На початкових стадіях дослідження з'являються мікротріщини, через які просочується металевий натрій, що призводить до поломки акумулятора. Тріщини утворюються не тільки в результаті механічних напружень, але через неоднорідності структури та наявність дефектів.

Електроліт являє собою безпористий керамічний виріб. Він може мати форму або тонкого диску, або закриту з однієї сторони трубку (пробірку), яка використовується для циліндричних елементів. Електроліт готують за наступною схемою: а) попереднє випалювання вихідних компонентів – глинозему $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ та карбонату натрію – та їх подрібнення; б) ретельне змішування компонентів зі сполученням; в) ізостатичне пресування виробу за тиску близько 400 МПа.

Будова акумулятора. Акумулятор становить собою циліндричну конструкцію з електролітом у вигляді пробірки довжиною 20–50, діаметром

1,5–3,5 см та товщиною стінки близько 1 мм. Усередині пробірки знаходиться один реагент, ззовні – інший. Частіше усередині пробірки знаходиться розплавлена сірка та полісульфіди. Розплавлений натрій знаходиться у проміжку між електролітом та зовнішнім корпусом. Додатковий запас натрію міститься у резервуарі під (або над) електролітом.

Оскільки сірка, полісульфіди не мають електронної провідності, у камеру позитивного електрода розміщують стумовідвід у вигляді пористої графітової вати; її маса складає всього 3–10 % від маси реагентів. При заряді на стадії А сірка утворюється на поверхні електроліту. Через відсутність іонної провідності вона може блокувати полісульфідний розплав та ускладнювати його подальший заряд. Графітова вата добре змочується розплавленою сіркою, але не розплавом полісульфідів. Тому, розташовуючи поблизу електроліта крупнодисперсний, а на деякому проміжку дрібнодисперсний шар вати, вдається за рахунок крапель відтягнути сірку від поверхні електроліту, і тим самим зменшити блокуючий ефект. Цей метод дозволяє істотно збільшити зарядність сірчаного електрода на стадії А.



1 – кришка; 2 – гніт; 3 – електроліт; 4 – активна маса позитивного електрода;
5 – струмовідвід позитивного електрода; 6 – корпус; 7 – натрій

Рис. 2.21. Будова натрієво-сірчаного акумулятора [6]

У процесі розряду змінюється об'єм реагентів: об'єм натрію безперервно зменшується в міру його витрат, а об'єм полісульфідного розплаву збільшується. Із цієї причини у повністю зарядженому стані тільки 60 % полісульфідної камери заповнені реагентами. Натрій подається за допомогою системи гнотів, які добре змочені розплавленим натрієм. Такі гноти підводять натрій до всієї поверхні електроліту, навіть при малом залишку його вмісту в камері.

Складний вибір матеріала для розплавленого натрію та сірки. Для натрію використовують неіржавіючу сталь, інколи покриту шаром графіту, вольфраму та інших матеріалів. Струмівідводом служить вольфрамовий дріт, занурений в натрієвий розплав. Сірчані та полісульфідні розплави корозійно активні. Тому активні речовини позитивного електрода не контактують ні з якими матеріалами, окрім електроліту, графітового струмопідводу та графітової вати. Складна також герметизація акумулятора, особливо на місці стику твердого електроліту з металевими конструкційними елементами.

Батарея, яка складається із великої кількості трубчатих акумуляторів, повинна бути захищена тепловою ізоляцією. Попередній нагрів батареї перед початком роботи проводять від зовнішнього джерела енергії за допомогою спеціально вмонтованих електричних нагрівачів. Якщо батарея достатньо велика, то при наявності теплоізоляції за рахунок тепловиділення при роботі батареї температура зберігається в допустимих межах. Система теплоізоляції повинна забезпечити достатньо повільне охолодження після завершення роботи, що дозволяє використовувати батарею з короткочасними перервами під час роботи. Теплоізоляція виготовляється із легких матеріалів, тому наявність ізоляції призводить до погіршення характеристик у більшій мірі за об'ємом, ніж по масі.

Характеристика. Напруга розімкненого ланцюга натрієво-сірчаного акумулятора в межах двохфазової рідкої системи (стадія А) дорівнює 2,08 В; У однофазовій області (стадія Б) по мірі розряду вона поступово зменшується до 1,76 В. На розрядно-зарядних кривих при переході від стадії А до стадії Б

спостерігається невелика сходинка. Зменшення напруги акумуляторів при збільшенні густини струму розряду обумовлена омичним опором твердого електроліту.

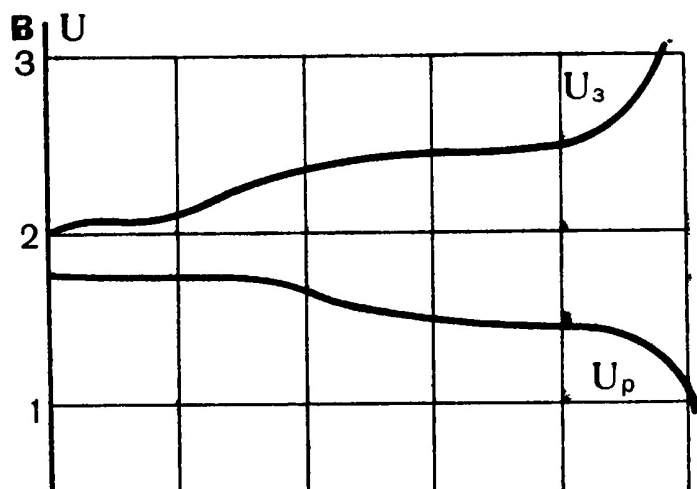


Рис. 2.22. Розрядно-зарядна крива натрієво-сірчаного акумулятора

Термін служби сірчано-натрієвого акумулятора визначається довговічністю сепаратора. Ресурсоздатність в значній мірі залежить від технології його виготовлення. Складність приготування твердого електроліту обумовлена тим, що оксид натрію, що входить до його складу, має підвищену леткість при температурі спікання, що ускладнює отримання досконалої структури. При експлуатації втрачається однополярна провідність електроліту, й метал, проникаючи через сепаратор, потрапляє у простір, заповнений сірою, що призводить до розігріву та ще більш неупорядкованої структури. Існують суперечливі дані про термін служби сірчано-натрієвого акумулятора. Впевнено можна говорити про 200 циклів, хоча термін служби окремих зразків досягає 1500 циклів.

Підсумовуючи вищевикладене про акумулятор типу натрій-сірка, можна відзначити, що, незважаючи на доступні і недорогі вихідні матеріали (натрій, сірка), їх постійну регенерацію (що властиво рідким реагентам), питання про практичне використання батареї на базі цієї системи залишається проблематичним. Основними стримуючими факторами є малий ресурс сепаратора, дорогі матеріали ущільнення і електроліту, складність забезпечення

необхідного теплового режиму. Можливо, що натрій–сірчаний акумулятор, що розробляється як стаціонарне джерело для зняття пікових навантажень на промислових електростанціях, спочатку знайде застосування саме у цій області. Для стаціонарного варіанту відсутні термоудари, пов'язані з виходом на режим, і можлива ретельна діагностика кожного акумулятора [11].

2.6.6. Напівгазовий нікель–водневий акумулятор

У нікель–водневих акумуляторах використовують позитивний електрод від нікель–кадмієвих акумуляторів, які відрізняються оборотністю. Негативним електродом слугує водневий електрод на основі платинового чи іншого каталізатора. Струмоутворююча реакція в акумуляторі має вигляд:



При заряді виділяється водень, який накопичується під тиском; при розряді водень витрачається і тиск його зменшується.

Конструкція. Коли було виявлено, що водень, навіть під тиском, дуже повільно взаємодіє із зарядженим окиснонікелевим електродом, вдалося розробити нікель–водневі акумулятори. У них не вимагається прийняття спеціальних заходів для просторового розділення водню і окиснонікелевого електрода, тобто весь електродний блок можна помістити в сталевий балон, усередині якого водень накопичується. У водневому газорідинному електроді може бути використана не тільки тильна подача газу, так як електрод по краях не герметизований, водень надходить і з боку торців. Для полегшення доступу і відведення газу застосовується не вільний рідкий, а матричний електроліт. 30 %-ий розчин КОН знаходиться в порах азбестової чи іншої пористої матриці–електроносія, а також в порах електродів. Оскільки загальний об'єм рідини обмежений, то частина пор в матриці і в електродах не заповнена рідиною. Завдяки цьому виключено витікання рідкого електроліта з пористих тіл і не виникає небезпеки утворення рідких утворень між сусідніми

елементами батареї. Тому у балоні з газом можуть бути розміщені не тільки окремих, але й кілька послідовно з'єднаних акумуляторів. Сталеві балони важкі, і їх маса помітно знижує питомі характеристики акумуляторів. У деяких випадках балони виготовляють зі спеціальних сплавів підвищеної міцності, які дозволяють зменшити товщину стінок. Балон іноді слугує одним із виводів батареї. Це дещо спрощує доволі складну проблему герметизації виводів, що проходять через стінку балона.

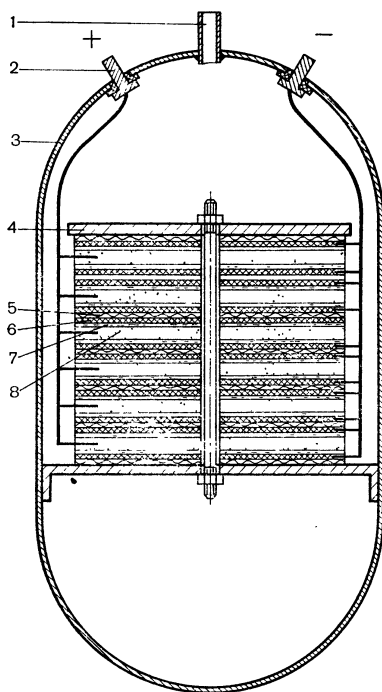
У нікель–водневих акумуляторах зазвичай застосовують окиснонікелевий електрод зі спеченою основою. Водневий електрод також виготовляють зі спеченої нікелевої основи, у яку вводяться невеликі кількості (близько 30 г/м²) платиного каталізатора. В інших варіантах використовується каталізатор із дисперсного скелетного нікеля (без платини). Існують також гідрофобізовані водневі електроди із суміші платинової черні і фторопласту, нанесеної на нікелеву сітку. Гідрофобізовані електроди мають переваги перед негідрофобізованими за малих тисків водню.

Особливості процесів. У акумуляторі водневий електрод використовується як у розрядному, так у зарядному режимі, тобто він працює як анод та як катод. На відміну від кисневого (повітряного) електрода оборотність водневого електрода висока. При розряді та заряді поляризація невелика, анодний процес не шкодить катодному й навпаки. Інша особливість водневого електрода у тому, що він працює за змінного тиску газу – на початку розряду він максимальний, а у кінці – мінімальний.

Нікель–водневий акумулятор допускає перезаряд без небезпеки поломки. По закінченню заряду позитивного окиснонікелевого електрода на ньому починається анодний процес виділення кисню. Через газові пори у матриці кисень легко надходить на водневий електрод й там каталітично з'єднується із воднем з утворенням води. Єдиним результатом такої перезарядки є значне виділення тепла. Тиск водню досягає деякого стаціонарного значення й надалі у результаті взаємодії водню та кисню не наростає [6].

Нікель–водневий акумулятор є одним із небагатьох ХДС, які за експлуатації у складі батарей не бояться перезаряду й переполюсування. Обмежувачем ємності при розряді роблять позитивний електрод; при його повному розряді в балоні лишається деякий залишковий тиск водню (зазвичай 0,4–0,6 МПа). При перезаряджанні позитивного електрода на ньому починається катодне виділення водню і відбувається переполюсування акумулятора. Кількість утвореного на катоді водню відповідає водню, що вступає в реакцію на аноді; таким чином, тиск газу далі не змінюється. Виділення водню на окиснонікелевому електроді не викликає його псування.

Вказані властивості – нечутливість до перезаряду й перерозряду (навіть при відносно великих струмах) – мають велике значення, оскільки спрощують експлуатацію акумуляторів та роблять її безпечною.



1 – штуцер; 2 – вивід; 3 – корпус; 4 – кінцева плита; 5 – воднева камера; 6 – водневий електрод; 7 – електролітоносій; 8 – окиснонікелевий електрод

Рис. 2.23. Нікель–водневий акумулятор

Конструктивні варіанти. У залежності від того, що важливіше – економія маси чи об’єму, нікель–водневі акумулятори можуть бути розраховані на максимальний тиск у зарядженому стані від 3,5 до 10 МПа. За більш низького

тиску загальний об'єм доволі великий й середня густина акумулятора (відношення сумарної маси до об'єму) близька до 1 т/м^3 . За більш високого тиску використовують більш товстостінні й важкі балони, але об'єм зменшується; при цьому середня густина наближається до 2 т/м^3 .

Було розроблено новий варіант акумулятора, у якому в балон закладають речовину, що здатна поглинути значну кількість водню, наприклад LaNi_5 , тож водень не накопичується до високих тисків. У цьому випадку стаціонарний тиск не перевищує $0,6 \text{ МПа}$ і зменшується об'єм газової камери. Оскільки вимагають значні кількості поглинача, середня густина збільшується до 3 т/м^3 . Для пришвидшення абсорбції водню поглинач іноді гідрофобізують. Недоліком цього варіанту є повільна десорбція водню за низьких температур (0°C та нижче), що знижує максимально допустимий струм розряду.

Характеристики. У літературі описані нікель–водневі акумулятори ємністю від 10 до $60 \text{ А}\cdot\text{год}$. Напруга розряду і заряду цих акумуляторів приблизно на $0,02 \text{ В}$ вища, ніж у нікель–кадмієвих. Середня напруга розряду дорівнює $1,22\text{--}1,26 \text{ В}$, кінцева – близько $1,1 \text{ В}$. Кінцева напруга заряду складає $1,55\text{--}1,58 \text{ В}$. Акумулятор допускає розряд густинами струму до 1 кА/м^2 (іноді й більше), що відповідає значенням $i_r \approx 2Q$. Питома енергія розроблених зразків коливається від 40 до $65 \text{ Вт}\cdot\text{год/кг}$ (більш низьке значення відповідає варіанту високого тиску, більш високе – варіанту низького тиску).

Зручним для експлуатації акумуляторів (крім варіантів з поглиначем) є те, що за допомогою вимірювання тиску газу в балоні легко визначити ступінь зарядженості акумулятора. Хоча безпосередня взаємодія водню із зарядженим окиснонікелевим електродом уповільнена, вона все ж відбувається та призводить до доволі суттєвого саморозряду: заряджений акумулятор втрачає за кімнатної температури $6\text{--}12\%$ ємності на добу.

Оскільки обидва електроди достатньо оборотні, нікель–водневі акумулятори володіють великим ресурсом роботи. Фактором, що знижує ресурс, є корозія спеченої нікелевої основи позитивного електрода, у ході якої споживається вода. Внаслідок цього поступово зменшується кількість розчину

в матриці і збільшується внутрішній опір. Корозія посилюється під час заряду, коли у результаті концентраційної поляризації рН розчину в порах електрода знижується; особливо велика вона при перезаряді. Висихання матриці може бути уповільнено шляхом використання електродів та матриці з більшим об'ємом пор, просочених електролітом, а також шляхом правильного підбору капілярної структури цих середовищ, що збільшує «буферну ємність» системи. Із використанням цих, а також інших заходів досягнутий ресурс у декілька тисяч зарядно–розрядно циклів. За часткового розряду на 30 % ємності ресурс складає більше 10 тис. циклів.

Основними перевагами нікель–водневих акумуляторів є герметичність, простота і надійність в експлуатації, високий ресурс і термін служби за відносно високих питомих характеристик. В США вони знайшли застосування в різних штучних супутниках Землі, призначених для довготривалої роботи протягом 3–5 років (супутники зв'язку та ін.). Крім того, вони розглядаються як можливий варіант для використання в електромобілях. Недоліком акумуляторів є високий саморозряд.

Місце технології нікель–кадмієвих акумуляторів у космічній галузі.

Розвиток нікель–водневої технології для забезпечення енергією в космосі розпочався на початку 1970–х р., здебільшого з метою досягнення більш тривалої роботи акумулятора, ніж могли забезпечувати нікель–кадмієві батареї. Нікель–кадмієві батареї були здатні надійно забезпечувати три роки роботи на низьких орбітах навколо Землі та від семи до десяти років в геосинхронних супутникових апаратах. Одразу в процесі розробки нікель–водневої технології стало зрозуміло, що вона здатна забезпечити дуже «довге життя». Також ранні тестування нікель–водневих комірок виявили, що спричинити їх несправність дуже важко. Комірки часто були здатні витримувати пошкодження внаслідок неправильного поводження або перезарядки з мінімальними погіршеннями в роботі, на відміну від нікель–кадмієвих комірок.

Завдяки надійності та відмінній роботі, нікелеві акумулятори одразу почали застосовуватися у випробуваннях на повітрі у перші 10 років їх

розвитку. Ці випробування на повітрі були втіленням NTS-2 та Експерименту з польотів у повітряних суднах, обидва з яких були запуснені в 1977 р., роботи акумулятора вистачило на 1,5 та 4 роки відповідно. В результаті цих успішних тестів, а також програм тестування «життя» акумулятора, ініційованих ВПС США, Національне управління аеронавтики та космосу (NASA), Мартіну Марієтті, і виробникам батарей, технологія нікель-водневої батареї стала життєздатним варіантом космічної енергетики, яка стала базовою для нових космічних місій. Однак через те, що 5–10 років (або довший період) було витрачено на планування, проектування, придбання та запуск цих місій, нікель-водневі батареї повністю змогли замінити нікель-кадмієві, як домінуючі системи забезпечення космічних кораблів, не раніше 90-х.

Рисунок 2.24 показує зниження виробництва космічних апаратів з нікель-кадмієвими акумуляторами разом зі зростанням виробництва нікель-водневих акумуляторів для некомерційних запусків у США з 1980 по 2000 р., період, коли батареї нікель-водню суттєво замінили нікель-кадмієві батареї на супутниках.

Сьогодні практично немає нових космічних апаратів, запущених з нікель-кадмієвими акумуляторами, для менших та коротших місій використовують літій-іонні батареї. Супутникові місії, які раніше використовували нікель-кадмієві акумулятори є найбільш ймовірними кандидатами для переходу на нові літій-іонні технології. Протягом останніх декількох років розробляється інша схема використання батареї, подібна до рис. 2.23, що свідчить про зростання використання літій-йонного акумулятора в космічних місіях замість нікель-водневих батарей [16].

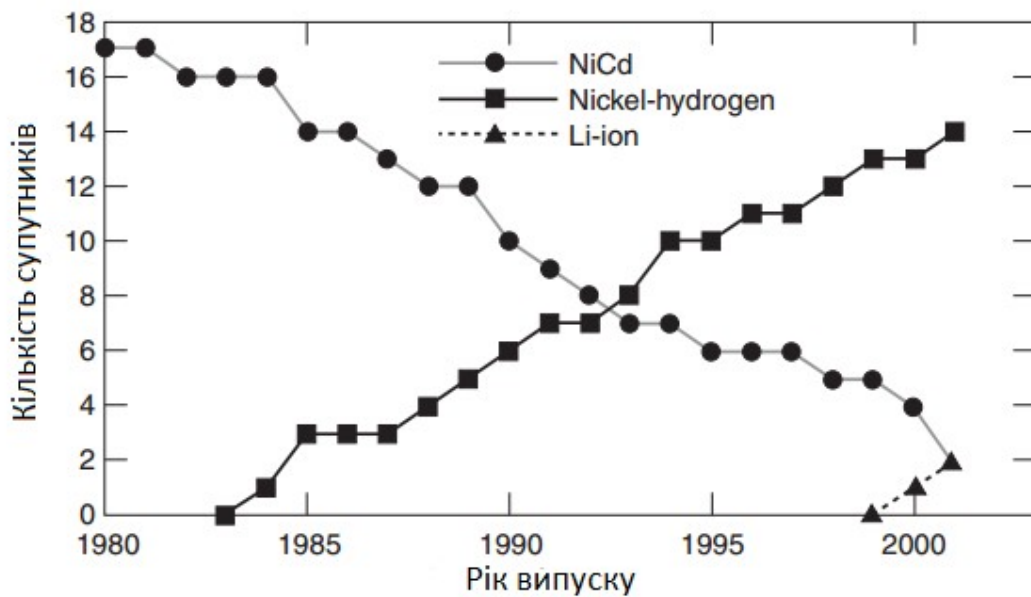


Рис. 2.24. Некомерційне використання нікель–кадмієвих та нікель–водневих акумуляторів для супутників у період, коли нікель–кадмієві акумулятори замінили нікель–кадмієві

Причин та факторів, що призводять до переходу від одних технологій використання батарей у космосі до інших багато. Зрозуміло, що суттєвими є успішні результати тестування, наземних та повітряних випробувань для нових технологій, як це було у випадку нікель–водневих батарей. Крім того, звіти про безпеку нових технологій стали дуже важливим фактором у зв'язку із запуском систем з екіпажами, таких як космічні шатли. Слід зазначити, що згідно із сучасними стандартами безпеки, якби запроваджувались технології на основі нікель–кадмієвих акумуляторів, їх було б ймовірно, визнано небезпечними, оскільки герметичні нікель–кадмієві батареї не здатні витримувати високошвидкісну перезарядку або повний розряд. Нікель–водневі акумулятори, навпаки, неодноразово демонстрували безпечну роботу в таких умовах.

У табл. 2.7 наведено перелік найбільш важливих показників, які впливають на нові акумуляторні технології, і можуть сприяти або завадити втіленню цих технологій у космічні енергетичні системи.

Таблиця 2.7

Фактори вибору акумуляторів для космічних технологій

Фактор	Важливість для Ni–водневих акумуляторів
Вага	Помірна
Тривалість «життя»	Висока
Надійність	Висока
Ціна	Низька
Безпека	Помірна
Простота користування	Низька
Розмір чи об'єм	Низька
Вимоги до місії	Висока

Останній фактор у табл. 2.7, вимоги до місії, є одним з таких, які найважче досягнути. Практика розробки космічних кораблів є надзвичайно консервативною. За новою технологією акумулятор може бути легшим, меншим та дешевшим, ніж той, що використовується за затвердженою технологією, але якщо ці переваги нового акумулятора не дозволяють запустити місію у запланований час, то нову технологію не запускають у зв'язку з невиправданим ризиком.

Технологія нікель–водневих акумуляторів була вдалою у цьому плані. У довготривалих місіях, які планувалися в кінці 1970–х та 1980–х років, фактично застосовувались нікель–водневі акумулятори. Було розроблено геосинхронні супутникові місії на 15 років й більше, низькоорбітальні супутникові місії тривалістю 5–10 років. Гарним прикладом переваг нікель–водневих батарей є космічний телескоп Хаббла, який працює більше ніж 15 років на нікель–водневих батареях з обмеженою деградацією батареї. Ці можливості, у поєднанні зі зростаючими виробничими та продуктивними проблемами з використанням нікель–кадмієвих акумуляторів у космічних апаратах у середині 1980–х років, остаточно наблизили нікель–водневі батареї до використання у космічній галузі [14].

Нікель–водневі акумулятори, однак, мають ряд переваг та недоліків, які загрожують їм і будуть продовжувати впливати на їхнє використання в космічних енергетичних системах, особливо відносно інших технологій акумуляторів. Вага історично була важливим фактором розробки технологій для використання в космічних системах, та технологія батарей не є винятком. Вартість запуску кожного кілограму на низькій орбіті Землі є високою, і вага дійсно дуже дорого обходиться при підйомі на геосинхронну орбіту.

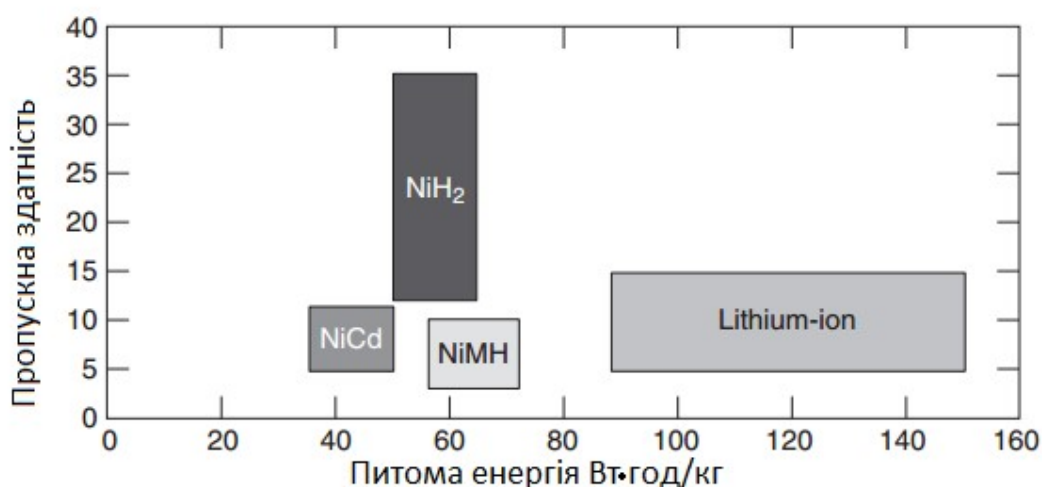


Рис. 2.25. Характеристики «життєвої» здатності та питомої енергії загальних типів акумуляторних батарей, що використовуються в супутникових програмах

Горизонтальна вісь на графіку рис. 2.25 показує як питома енергія нікель–водневого акумулятора співвідноситься з іншими акумуляторами, що можуть бути використані для космічних установок. Зрозуміло, нікель–водневі батареї не будуть очевидним вибором для систем космічної енергетики з огляду лише на вагу. Технологія нікель–метал–гідрид має невелику перевагу, та літій–йонна технологія має значну перевагу в плані ваги. Дійсно, ця перевага у вазі може в кінцевому підсумку забезпечити використання літій–йонних акумуляторів для заміни нікель–водневих у багатьох космічних польотах.

Вертикальна вісь графіка на рис. 2.25 показує очікувану життєву здатність акумуляторних систем, що перезаряджаються, із точки зору пропускної здатності у ват–годин у порівнянні з типовою тривалістю служби. Зрозуміло, що нікель–воднева є однією з кращих технологій, яка доступна,

якщо робити висновок на основі очікуваної тривалості «життя». Широкий діапазон, зазначений на рис. 2.25 для літій-іонного циклу живлення батареї є наслідком недостатньої кількості остаточних даних про тривалість «життя». Діапазон, вказаний на рис. 2.25 для літій-іонних акумуляторів розширюються від продемонстрованих рівнів продуктивності комірки в повітрі на нижній прямій, до оптимістичних даних тесту на верхній. Зрозуміло, такі дані не виключають, що тривалість роботи літій-іонних акумуляторів є конкурентоспроможною з нікель-водневими.

Хоча вартість акумуляторів є суттєвим фактором, що впливає на вибір технології для наземних програм, це зазвичай є другорядним чинником при виборі акумуляторів для системи космічних апаратів через значні "паперові" витрати, пов'язані з тестуванням, перевіркою та відстеженням стану. Нікель-водневі акумулятори значно дорожчі, ніж будь-яка інша технологія, показана на рис. 2.25 з точки зору виробництва. Однак ця різниця значно зменшується, якщо подібні додаткові витрати на великі випробування та документацію необхідні для всіх інших технологій, не дивлячись на те, що нікель-водневі акумулятори залишаються дорожчими на близько 50–100%. Вища вартість нікель-водневих акумуляторів не була головним чинником вибору, через значно кращі показники тривалості «життя» і надійність, що вони забезпечують [18].

Нікель-водневі комірки та батареї історично демонстрували надійність та безпеку у порівнянні з нікель-кадмієвими та літійовими батареями. Вони витримують високу швидкість перезарядки, розряд та коротке замикання, часто без змін у роботі. Зберігання нікель-водневих комірок та акумуляторів завжди було суперечливим питанням, хоча в деякій мірі це відносилось до більшості батарей, що використовують в космічних енергетичних системах. Обробка та зберігання, ймовірно, залишатимуться невизначеними в майбутньому. Нікель-водневі акумулятори та нікелеві електроди у комірках чутливі до зарядки, мають високу швидкість саморозряду, дуже чутливі до температури. Хоча ці фактори не були основними проблемами при виборі нікель-водневих

аккумуляторів замість нікель–кадмієвих в більшості випадків, вони явно викликали незручності, що збільшило витрати, пов'язані з керуванням нікель–водневими батареями на Землі.

Нікель–водневі аккумулятори зазвичай не обирають для застосування через їх об'єм. Резервуари під тиском, що містять газоподібний водень, як правило, займають великий об'єм, навіть у комірках високого тиску, які працюють на 1000 psi (фунтів на квадратний дюйм) або більше. Щільність упаковки цих резервуарів під тиском в структурі аккумулятора також зазвичай додає більше об'єму. Саме ця характеристика робить нікель–водневі аккумулятори особливо непривабливими для живлення малих супутників, які мають маленький об'єм. У мікросупутниках, наносупутниках і пікосупутниках літій–йонні аккумулятори, ймовірно, будуть потрібні для здійснення малих супутникових місій, просто тому, що для інших типів батарей недостатньо місця.

Поєднання факторів, наведених у табл. 2.7, призвело до того, що нікель–воднева технологія значною мірою заміщає нікель–кадмій в останні 25 років в аккумуляторних космічних установках. Головними чинниками цього переходу були «життєздатність» нікель–водневих аккумуляторів [16].

Розділ 3. Паливні елементи

3.1. Види паливних елементів

При звичайному способі перетворенні енергії палива в електричну це відбувається за багатостадійним механізмом: хімічна – теплова–механічна – електрична. Найбільші втрати енергії при перетворенні теплової енергії у механічну ; навіть по самому термодинамічно вигідному циклу Карно ККД такого переходу складає 50 %. Реальний же ККД газових і парових турбін не перевищує 45 %, дизельних установок – 30 %; бензинових двигунів – 20 %.

У випадку прямого перетворення хімічної енергії в електричну можна досягти набагато вищих значень ККД. Максимальна енергія, що може бути отримана від ХДС дорівнює зміні енергії Гіббса. В енергетичних розрахунках ККД представляє собою відношення отриманої енергії до теплового ефекту реакції:

$$\eta_{\max} = - \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (3.1)$$

Із врахуванням рівняння Гіббса–Гельмгольца отримаємо:

$$\eta_{\max} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H} \quad (3.2)$$

У залежності від знаку ентропії електрохімічним шляхом можна отримати як більше, так і менше енергії ніж за тепловим ефектом.

Розрахункові параметри деяких електрохімічних систем, які використовують як паливні елементи (табл. 3.1). Перевагами паливних елементів є від’ємне значення ентропії реакції, що дає виграв в енергії.

Другою перевагою ПЕ є мала витрата реагентів у порівнянні із іншими джерелами струму. У залежності від агрегатного стану реагуючих речовин ПЕ поділяють на елементи із газоподібним паливом (водень, СО, газоподібні вуглеводні), з рідким паливом (метанол, формальдегід, гідрозин), з твердим паливом (вуглець, метал (напр. цинк)).

Таблиця 3.1

Термодинамічні характеристики паливних елементів

Реакція	ΔG^0 , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , $\frac{Дж}{моль \cdot K}$	E_t , В	$\left(\frac{\partial E_t}{\partial T}\right)_p$, мВ/К	η_{max} , %	$K_e(зар)$, г/(А·год)
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O_{(p)}$	-237,0	-284,8	-163	1,23	-0,85	83	0,336
$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	-137,1	-110,4	+89,5	0,71	+0,47	124	0,485
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-394,0	-393,1	+2,9	1,02	+0,01	100	0,410

Проте ПЕ із твердими електродами не зовсім підпадають під визначення ПЕ, так як електроди потрібно періодично замінювати на нові. Найбільш дослідженими з точки зору теорії і технології виготовлення воднево–кисневі ПЕ. Елементи на газоподібних реагентах можуть працювати при надлишковому і нормальному тиску.

Надлишковий тиск газів перешкоджає намоканню пористих електродів у середовищі електроліту, тому створюється розвинута межа електроліт–газ–електрод, яка необхідна для перебігу реакції. У той же час необхідно, щоб газ не барботував через електроліт. Для виконання цих умов Бекон розробив двошаровий електрод із порами різного радіусу.

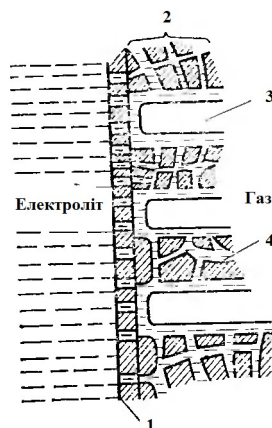


Рис. 3.1. Будова двошарового електрода

Електроліт під дією капілярних сил заповнює мілкі пори але не проникає у великі газові пори. Якщо електроліт гідрофобізувати (просочити парафіном

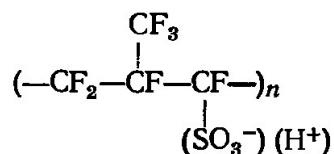
або фторопластом), він не намокає, і газ може знаходитись при нормальному тиску. Використання гідрофобізованих електродів дозволяє знизити товщину електрода приблизно в 10 разів – до 20–50 мкм і тим самим підвищити питомі характеристики паливних елементів.

Проникненню електроліту у пори електрода можуть перешкоджати також іонообмінні мембрани (до 100 °C), азбестова діафрагма (вище 100 °C), матриця оксиду магнію, просочена розплавами карбонатів лужних металів (500–700 °C). при високих температурах використовують тверді електроліти на основі оксиду цирконію. Електрохімічна реакція перебігає в основному в порі. При повному заповненні пори електролітом (відсутності плівки), можна отримати струм 10 А/м² видимої поверхні; на трьохфазних електродах, струми розряду досягають 5 кА/м². таким чином максимальний розвиток поверхні є необхідною умовою для досягнення максимальної ефективності.

Але максимальні струми можуть бути досягнуті тільки на високоактивних каталізаторах. Проте вона має визначальне значення для низькотемпературних паливних елементів. При температурах вище 200–300 °C каталізатор відіграє другорядну роль, оскільки швидкість електрохімічної стадії за цих умов достатньо велика.

По відношенню до реакції іонізації водню активними каталізаторами є метали які сильно адсорбують водень: паладій, платина, нікель Ренея. Нікель Ренея отримують витравлюванням лугом алюмінію із його сплаву з нікелем. Останнім часом як каталізатор для водневого електрода використовують карбіди вольфраму і інших металів, сульфід молибдену, вольфраму, заліза, кобальту, нікелю. Каталізаторами для кисневого електрода є платина і срібло Ренея (витр магнію із сплаву магній –срібло) [20].

Для космічних кораблів розроблені паливні елементи з іоннообмінною мембраною, виготовленою з твердого полімерного електроліту у кислотній формі:



На аноді утворюються катіони водню, які на катоді асимілюються киснем із утворенням води:



Утворена на катодній стороні вода видаляється з допомогою пористого водовідділювача. Каталізатори електродів – платина. Батареї такого типу працюватимуть впродовж декількох тисяч годин при температурі 65–100 °С, густині струму до 2,9 кА/м², питома потужність 88 Вт/кг (на всю конструкцію із допоміжними агрегатами).

Середньо температурні ПЕ (200–260 °С) тиск 1–5 атм, електроліт 75–85 % КОН. Електроди двошарові пористі; активний шар із оксиду нікелю, запірний шар – із нікелю. Батареї при запуску нагрівають спеціальним нагрівачем. Реагенти кисень і водень зберігають у зрідженому стані і перед подачею в елементи підігрівають до 65°С. Утворену в ПЕ воду використовували на борту космічного корабля. Нормальні густини струму 0,25–1 кА/м², напруга 0,9–1,1 В, пікове навантаження 3,25 кА/м², питома потужність 130 Вт/кг, гарантований час роботи 1000 год.

3.1.1. Гідразиніві паливні елементи

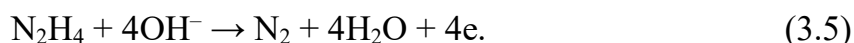
Практичного використання у техніці набули гідразиніві ПЕ:



Гідразин N_2H_4 – один із найбільш активних і енергоємних рідких відновників, тому на розробку ПЕ з гідразином були спрямовані значні зусилля, незважаючи на певні недоліки гідразину – високі токсичність і вартість. Повітряно–гідразинові елементи були одними з небагатьох ПЕ, що випускалися в промисловому (хоча і дуже обмеженому) масштабі.

У фірмі «Юніон карбайд» розроблені відновлювані повітряно–гідразинові елементи, розраховані на періодичну зміну лужного розчину гідразину. Цей варіант вимагає мінімальної кількості допоміжних пристроїв і дуже зручний для установок невеликої потужності. Утворена при реакції вода, відводиться за рахунок продувки повітря (при цьому, щоправда, потрібно певна витрата лугу для декарбонізації повітря перед його введенням в батарею). Для зменшення проникнення гідразину до кисневого електрода батарею заливають гідразиново–лужною сумішшю (що містить близько 30% гідразину) безпосередньо перед роботою. Між електродами розташовують діафрагму, кілька затримує дифузію гідразину.

Електрохімічні та інші фізико–хімічні процеси в гідразинових ПЕ. У гідразинових паливних елементах використовується лужний електроліт. Реакція на гідразиновому електроді має вигляд:



Рівноважний потенціал цієї реакції на 0,33 В від'ємніше потенціалу оборотного водневого електрода в тому ж розчині. У зв'язку з цим на металах з невисоким перенапруженням водню в відсутності зовнішнього струму можуть протікати спряжені процеси окислення гідразину і виділення кисню. Крім того, гідразин на різних матеріалах здатний каталитично розкладатися з утворенням азоту та водню.

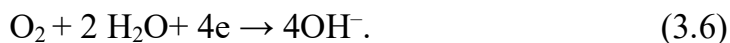
На багатьох металах у лужному розчині гідразину зазвичай встановлюється потенціал, близький до потенціалу рівноважного водневого електрода. Таким чином, напруга киснево–гідразинових елементів близько до

напруги киснево–водневих елементів. Швидкість анодного окислення гідразину істотно залежить від матеріалу електрода. Поляризаційні криві окислення гідразину на різних металах не збігаються з відповідними поляризаційними кривими окислення водню, так що процес окислення гідразину не зводиться просто до його каталітичного розкладання і окислення утворюється водню. Гідразінові електроди виготовляють з нікелю, борида нікелю або нікелю, промотованого паладієм. Підвищення температури прискорює анодний процес окислення гідразину, але при цьому значно прискорюється його розпад, що призводить до великих втрат. Більшість розроблених гідразинових елементів розраховане на роботу при температурі навколишнього середовища (робоча температура елементів трохи вище за рахунок виділення теплоти при розряді). Номінальна робоча густина струму гідразинових елементів 500–1000 А/м².

На відміну від водневих і кисневих електродів у гідразиновом електроді вихідну активну речовину розчинено в електроліті. Попадання гідразину на кисневий електрод істотно знижує характеристики останнього через зсув потенціалу в негативну сторону; крім того, непродуктивно витрачаються гідразин і кисень. У перших розробках гідразинових ПЕ банкової конструкції застосовувалися пористі дифузійні електроди з тильної подачею палива (у вигляді лужного розчину гідразину) і виділенням газу на цій же стороні. Так як пористий електрод не є достатньо ефективним бар'єром для проникнення розчиненого гідразину в електроліт і до кисневого електрода, то в таких елементах використовувалися невисокі концентрації гідразину (близько 1,5%) і доводилося вводити систему автоматичної подачі гідразину зі швидкістю, пропорційної струмового навантаження [17].

Анодом слугує нікелевий електрод з високорозвиненою поверхнею, на якій завдано каталізатор, а в якості катода приєднують графітовий стрижень.

На катоді відбувається процес відновлення кисню:



Сумарний електрохімічний процес, за рахунок якого виникає в колі електричний струм, виражається рівнянням:



Найпоширеніші негативні електроди у хімічних джерелах струму – це цинк, кадмій, залізо, а найпоширеніші позитивні електроди – оксиди срібла, свинцю, марганцю, нікелю [29].

Позитивні електроди на основі оксидів нікелю мають досить великий позитивний заряд, вони стійки в електроліті, добре обробляються, порівняно недорогі, служать довго і не вимагають особливого догляду. Цей комплекс властивостей і зробив нікелеві електроди найпоширенішими. У деяких батареях, зокрема цинково–срібних, питомі характеристики краще, ніж у залізо–нікелевих або кадмій–нікелевих. Але нікель набагато дешевше срібла, до того ж дорогі батареї служать набагато менше. Окисно–нікелеві електроди для лужних акумуляторів виготовляють із пасти, до складу якої входять гідроксид нікелю та графітовий порошок. Іноді функції струмопровідної добавки замість графіту виконують тонкі нікелеві пелюстки, рівномірно розподілені у гідроксиді нікелю. Цю активну масу набивають у різні по конструкції струмопровідні пластини [30].

У останні роки набув поширення інший спосіб виробництва нікелевих електродів. Пластини пресують із дуже тонкого порошку оксидів нікелю з необхідними добавками. Друга стадія виробництва – спікання маси в атмосфері водню. Цим способом отримують пористі електроди з дуже розвиненою поверхнею, а чим більше поверхня, тим більше струм. Акумулятори з електродами, виготовленими цим методом, могутніше, надійніше, легше, але і дорожче. Тому їх застосовують в найбільш відповідальних об'єктах – радіоелектронних схемах, джерелах струму в космічних апаратах і т.д. Нікелеві електроди, виготовлені з найтонших порошоків, використовують і в паливних елементах. Тут особливого значення набувають каталітичні властивості нікелю

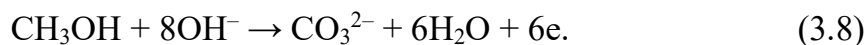
та його сполук. Нікель – прекрасний каталізатор складних процесів, що протікають в цих джерелах струму. До речі, в паливних елементах нікель та його сполуки можуть піти на виготовлення і «плюс» і «мінуса». Різниця лише в добавках.

3.1.2. Метанольний паливний елемент

Електрична схема метанольного паливного елемента:



Перевагою таких елементів є можливість зберігання палива у рідкому вигляді. Реакції на анодах (у лужному середовищі):



Каталізатором для метанольного електрода є платина або паладій. Реалізовані густини струму в елементах із гідразином 1 кА/м^2 , з метанолом $20\text{--}400 \text{ А/м}^2$ [12].

3.2. Низькотемпературні паливні елементи для мобільних систем

Твердополімерні паливні елементи. Киснево–водневі твердополімерні паливні елементи.

Анод – композиційні матеріали на основі платини і вуглецю. Катод – композиційні матеріали на основі платини (або її сплавів) і вуглецю. Електроліт – протонопровідна полімерна мембрана. Робоча температура – 80 °С.

Сумарна струмоутворююча реакція:



Розглянемо принципову схему паливного елемента і принцип його роботи на прикладі твердополімерного паливного елемента.

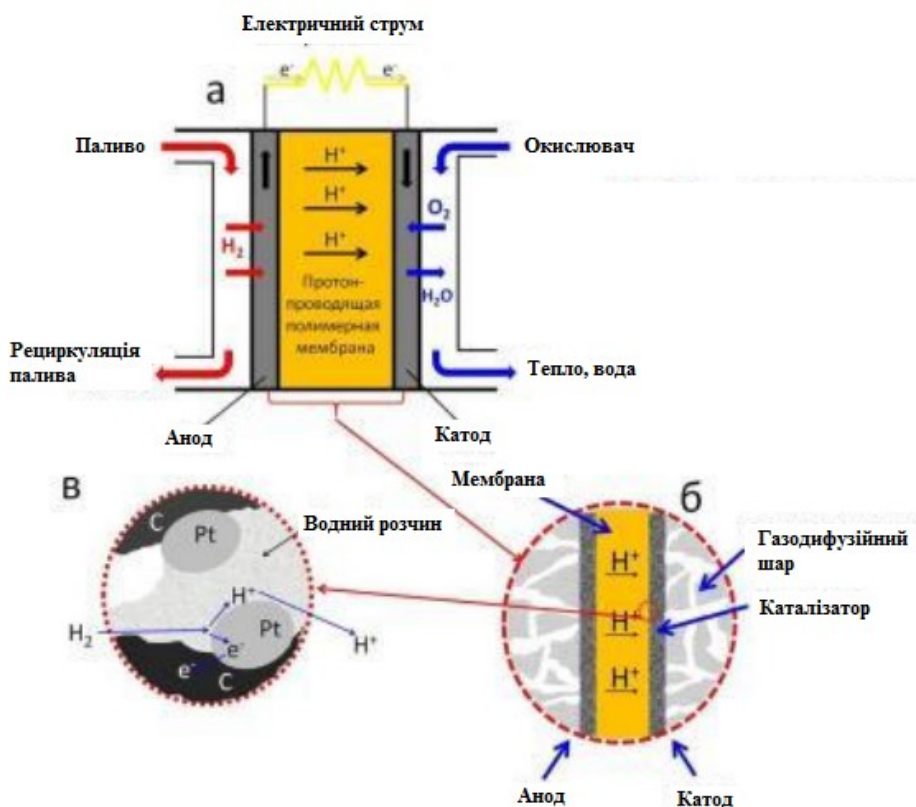


Рис. 3.2. Схема твердополімерного паливного елемента

Одиничною коміркою ТПВЕ є мембранно–електродний блок (МЕБ) рис. 3.2б розташований між двома біполярними пластинами. МЕБ включає в себе тільки один катод і один анод. Кожен з електродів являє собою

каталітичний шар, нанесений на вуглецевий папір або тканину (газодифузійний шар). Обидва електроди контактують з твердим полімерним електролітом, що являє собою перфторовану іонну мембрану Nafion, розроблену компанією DuPont в 1960х роках. Розглянемо основні процеси, що протікають на електродах воднево–кисневого ПЕ. На аноді ТППЕ протікає реакція електроокиснення водню згідно наступного рівняння:



Необхідно відзначити важливу роль трифазної межі в каталітичному шарі: платина–вуглець–нафійон рис. 3.2в. Відсутність хоча б однієї зі складових зупиняє процес окислення водню. На катоді протікає процес відновлення кисню:



Позитивно заряджені протони проходять через протон провідну мембрану до катода, а електрони доставляються до катода по зовнішньому ланцюзі, створюючи тим самим електричний струм. Утворилися на катоді кисневі іони об'єднуються з протонами, утворюючи воду:

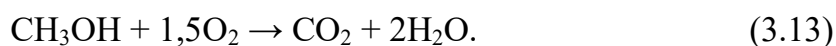


Електрорушійна сила воднево–кисневого ПЕ за стандартних умов становить 1,23 В. Однак на практиці це значення становить 0,6–0,7 В, що викликано рядом причин: виникнення змішаного потенціалу, отруєння каталізатора, пересихання каталітичного шару, деградація мембрани.

Таким чином, ЕРС паливного елемента і його продуктивність залежать від всіх елементів системи: каталізатора, мембрани, газодифузійного шару, а також від температури і відповідного водного балансу в системі.

Переваги – низька вартість електроліту, відсутня необхідність використання Pt як каталізатор катода. Недоліки – дорожнеча основних компонентів, складність відведення тепла, схильність каталізатора до отруєння. Застосовують в якості джерел живлення портативної електроніки, в автомобільному, стаціонарному електроживленні [6].

Твердополімерні паливні елементи з прямим окисненням метанолу. Анод – композиційні матеріали на основі платини і вуглецю. Катод – композиційні матеріали на основі платини (або її сплавів) і вуглецю. Електроліт – протонпровідна полімерна мембрана. Робоча температура – 60–80 °С. Сумарна струмоутворююча реакція:



Переваги – застосування метанолу передбачає використання допоміжних систем, таких як зволожувачі, установки для рециркуляції холодоагенту. Зберігання метанолу більш компактне і безпечне, ніж зберігання водню. Недоліки – необхідна велика завантаження Pt каталізатора, так як електричний ККД метанольного паливного елемента нижче, ніж у водневого; отруєння каталізатора продуктами міцної хемосорбції органічного палива, зокрема монооксиду вуглецю. Застосовують у якості джерел живлення портативної електроніки, у автомобільному, стаціонарному електроживленні.

Прямі метанольні паливні елементи (ПМПЕ) є відносно новими членами сімейства паливних елементів. Ці елементи схожі на ПОМ – елементи в тому, що і в тих, і в інших в якості електроліту використовується полімерна мембрана. Однак в ПМПЕ анодний каталізатор сам витягує водень з рідкого метанолу, при цьому відпадає необхідність в паливному реформаторі.

Очікується, що ККД цього паливного елемента складе 40 % і вони будуть, як правило, працювати при температурах від 120 до 190 °С. При більш високих температурах ККД буде вище [4].

Рекомендації IEER полягають у тому, щоб місцеві та федеральні влади, а також влади штатів частину своїх закупівельних бюджетів по транспортному господарству направляли на транспортні засоби на паливних елементах, а також на стаціонарні системи на паливних елементах для забезпечення теплом й електрикою деяких зі своїх суттєвих або нових будинків. Це буде сприяти розвитку життєво важливою технології та зниження викидів парникових газів. Основні виробники автомобілів у Сполучених Штатах зараз розробляють гібридні електричні транспортні засоби. Деякі компанії спільно працюють над прототипом машини, в якій для приведення у дію електродвигуна автомобіля використовувалася б енергія, що виробляється паливними елементами. Особливість розробки Hitachi – мініатюрні розміри – робить новинку придатною для живлення мобільної техніки. За твердженням компанії, паливний елемент поміщається у нагрудній кишені. До складу DMFC входить чотири генеруючих блоки. Складаний корпус забезпечує в процесі роботи доступ повітря до поверхні блоків.

Цього разу конструктори віддали перевагу схемі, в якій метанол заливається прямо в корпус елемента. За твердженням компанії, на одній «заправці» елемент виробляє близько 3 Вт·год енергії. Нагадаємо, на думку експертів, технологія прямого перетворення метанолу має шанси виявитися однією з перших серед технологій паливних елементів, які вийдуть на масовий ринок. У паливних елементах джерелом енергії є водень, метанол або етиловий спирт, які окиснюються киснем за участю платинового каталізатора. При цьому виділяється достатня кількість екологічно чистої енергії. Питання переведення мобільних пристроїв на паливні елементи замість традиційних літій-йонних акумуляторів є проблемою поставок та виробництва, а не технології.

Лужні паливні елементи. Анодним матеріалом є композиційні матеріали на основі платини та вуглецю. Катод – порошкоподібний нікель. Робоча температура – 60–220 °С. Електроліт – водний розчин КОН. Сумарна струмоутворююча реакція:



Переваги – низька вартість електроліту, відсутня необхідність використання Pt як каталізатор катода. Недоліки – можливе використання тільки чистих H_2 і O_2 , електроліт може викликати корозію. Застосовувалися у якості додаткового джерела живлення в космічній промисловості. Лужні елементи: вже давно використовують НАСА у космічних польотах, ці паливні елементи працюють з ККД до 70 %. У якості електроліту в них використовується лужний гідроксид калію. До недавнього часу вони були занадто дорогими для комерційного використання, але кілька компаній взялися за вивчення проблеми зниження вартості та підвищення гнучкості експлуатаційних характеристик [4].

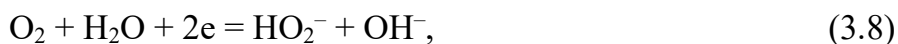
3.3. Повітряно–цинкові та повітряно–марганець–цинкові елементи

Доцільність використання кисню повітря у якості активної речовини позитивних електродів ХДС обумовлена малим електрохімічним еквівалентом кисню, його практично необмеженим запасом, величиною рівноважного потенціалу електрода, близькою до потенціалів багатьох окисників, що використовують у ХДС. Сумарна реакція відновлення кисню (у лужному розчині):

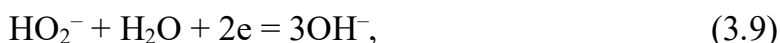


Із урахуванням парціального тиску кисню в повітрі (0,021 МПа або 0,21 атм) рівноважний потенціал кисневого електрода 0,391 В; фактичне ж значення потенціалу у 7 М КОН 0,1–0,2 В.

Механізм відновлення кисню є досить складним та багатостадійним. У якості одного з проміжних продуктів може утворюватись пероксид водню:



який або накопичується біля електрода, або відновлюється електрохімічно:



або каталітично розкладається до води і кисню.

При накопиченні перекису водню потенціал електрода різко зміщується у сторону негативних значень. Крім того, збільшується витрата кисню, так як його еквівалент при утворенні перекису у два рази більший.

Можливе утворення кисню без стадії утворення перекису, якщо адсорбовані на електроді молекули кисню дисоціюють із розривом зв'язку –О–О–.

У повітряно–цинкових елементах позитивний електрод виготовляють із суміші мілкорозмелених активованого вугілля й графіту. Пластини готують,

або випалюванням цієї суміші із зв'язуючим (патокою, пеком), або порошку вугілля й графіту із пластмасовими зв'язуючими напресовують на сітку. Для попередження проникнення електрліту в пори, електроди обробляють розведеним розчином каучуку або парафіну в бензині. Після випаровування бензину вся поверхня електрода на поверхні й у порах залишається вкритою найтоншою плівкою гідрофобного матеріалу, що робить електрод таким, що погано змочується, але не перешкоджає проходженню електричного струму. При достатньо малому діаметрі пор та поганому змочуванні електроліт у пори проникнути не може, вони заповнені повітрям, кисень дифундує до поверхні електрода, зануреного в електроліт, і забезпечує розряд із задовільною густиною струму [4].

Електрорушійна сила повітряно–цинкового елемента складає 1,4 В. Для елемента об'ємом 1 л розрядний струм не повинен перевищувати 0,03–0,04 А, у цьому випадку елемент працює при напрузі 1,0–1,15 В і має ємність 65–70 А·год.

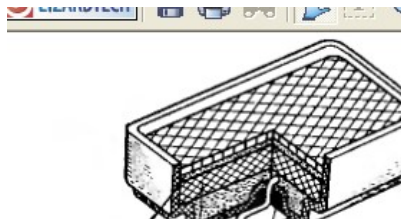
Для того щоб зробити повітряно–цинковий елемент менш чутливим до тимчасових підвищених навантажень використовують комбінований марганцево–повітряний електрод. Щоб матеріал електрода був каталізатором або відновлення перекису водню, або дисоціації молекул кисню. Найбільш ефективними каталізаторами таких процесів є платина та срібло, але навіть на них відновлення кисню відбувається із значною поляризацією. На практиці повітряні електроди зазвичай виготовляють із вуглецевих матеріалів; наприклад активоване вугілля. До складу електрода також вводять інші каталізатори – діоксид марганцю [6].

Наприклад батарея КРОНА ВЦ:



Негативний електрод – амальгамований цинковий порошок, змішаний із загусником (лужний електроліт + крохмаль). Між електродами розміщена паста

із лужного електроліту з загусником, яка одночасно є електролітом та сепаратором. Склад пасти підібрано таким чином, щоб вона не висихала й не вбирала вологи при коливаннях температури і вологості навколишнього середовища.



1 – позитивний електрод; 2 – корпус; 3 електроліт; 4 – негативний електрод; 5 – епоксидна композиція; 6 – струмовідвід

Рис. 3.2. Будова елемента «Крона ВЦ»

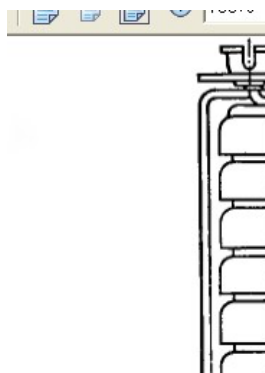
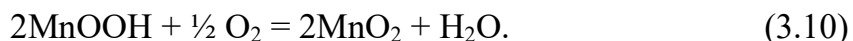


Рис. 3.3. Батарея «Крона ВЦ» у зібраному вигляді

Своєрідною є чашкова конструкція елемента. Корпус 2 виготовлено із тонкого вініпласту. У дні корпуса по центру розміщено струмовідвід 6 із нікельованої проволочки, що з'єднує електроди протилежного знака сусідніх елементів. Місце введення проволочки у корпус ізолювано епоксидною композицією 5. Позитивний електрод 1 у вигляді двошарової таблетки напресований на стальну сітку. Внутрішній шар електрода, що обернений до пасти, є гідрофільним, зовнішній – гідрофобним. Обидва шари вміщують піролюзит (30% мас) і сажу. Гідрофільний шар додатково зволожений цинкатним електролітом.

Елементи збирають у батарею (7 шт.). Батарея не повністю герметична: кисень повітря може проникати до позитивних електродів і адсорбуватись а

гідрофобних шарах. Доступ кисню до цинку попереджує пастова діафрагма. Отже батарею «КРОНА ВЦ» можна віднести до комбінованих (напівпаливних) елементів. Каталітична дія діоксиду марганцю пов'язана із окисленням манганіту киснем:



Таким чином діоксид марганцю неодноразово приймає участь у струмоутворюючій реакції, що дозволяє значно зменшити розміри позитивного електрода і за рахунок цього збільшити кількість цинку на негативному електроді і ємність ХДС. Питомі енергії марганець–цинкових елементів із сольовим і лужним електролітами і батареї «КРОНА ВЦ» складають відповідно: 45–60; 90 і 150–200 Вт·год/кг [12].

Тривалий час область використання повітряно–цинкових елементів живлення не виходила за рамки медицини. Висока ємність і тривале зберігання в неактивному стані (без доступу кисню) дозволили їм зайняти нішу елементів живлення для слухових апаратів. Їх використовують і сьогодні наприклад ZA675, елемент живлення повітряно–цинковий. Перевагами повітряно–цинкових елементів є висока ємність; відсутність токсичних елементів у конструкції; тривалий термін зберігання; саморозряд не більше 2% на рік. Високоякісні джерела цього типу забезпечують якісну роботу слухових апаратів упродовж 2–3 тижнів. Головна умова тривалого зберігання – збереження цілісності наклейки, яка перешкоджає доступу кисню до початку роботи елемента. Характеристики елемента ZA675: напруга – 1,4 В, діаметр 11,6 мм, висота – 5,4 мм, номінальна ємність 640 мА·год.

Але останнім часом спостерігається ріст цікавості до цієї технології у виробників автомобілів. Теоретично повітряно–цинкова батарея для електромобіля може працювати наступним чином. Електроди для адсорбції знаходяться в окремих касетах, крім них є змінні касети із гранулами цинку. Між електродами – сепаратор, електроліт – розчин хлориду амонію або

гідроксиду калію. Катод – кисень повітря. Перевагами таких батарей є доступність і високі запаси цинку на планеті, та його відносно низька ціна. За декілька років можна створити мільярд повітряно–цинкових елементів із ємністю 10 кВт·год кожний. Для створення такої ж кількості літій–йонних батарей, при теперішніх темпах видобутку літію знадобиться 180 років. Крім того відходи цинкових батарей легко піддаються переробці і є нетоксичними.

Недоліком такої системи живлення є складність організації акумулятора повітряно-цинкової системи. Американська компанія ZAI вирішила цю проблему використанням картриджів із цинком. Розрахункова вартість такої заправки буде нижча ніж для двигунів внутрішнього згоряння. Крім того заміна активного матеріалу займає не більше 10 хв, навіть надшвидкі акумулятори SCiB за цей час заряджаються лише на 50%. У минулому році ПЦ батареї були випробувані на вантажівках ZAI.

Технології SCiB – це новий матеріал анода, електроліт і особлива схема складання окремих комірок у модулі. Ось його основні переваги перед існуючими Li–йонними акумуляторами:

- Здатність витримувати у 2,5 рази більше циклів розряд/заряд.
- Надшвидкий заряд: 25% енергії за 5 хв, 50% за 10, 80% всього за 15 хв.
- При перезаряді SCiB не генерує великої кількості, тому модуль батареї не потребує додаткової енергії для охолодження.
- Має високу продуктивність завдяки якій при оптимальних умовах запас ходу електромобіля може вирости в 1,7 рази.

Недоліком SCiB можна вважати низьку питому потужність – 60–70 Вт·год, що звичайно більше, ніж у свинцево–кислотних, але істотно менше ніж у сучасних літєвих батарей. Тим не менше це не заважає їх використанню у електрокарах.

Саме тому компанія Mitsubishi офіційно вибрала акумулятори SCiB для своїх повністю електричних моделей i–MiEV і MINICAB–MiEV. Сьогодні хетчбек i–MiEV, комплектується тяговими акумуляторами Lithium Energy Japan. Для порівняння, заряд 80% цих батарей вимагає 30 хвилин, при умові, що

струм буде йти від 200–вольтової трифазної мережі, здатної видавати до 50 кВт. Працює над вдосконаленням повітряно–цинкових батарей і технологічна фірма із Швейцарії ReVolt. Вона запропонувала спеціальні гелеутворюючі і в'язучі добавки, що контролюють вологість і форму цинкового анода, а також каталізатори, які значно покращують роботу елементів.

Але більш привабливим завданням є організація повітряно–цинкового акумулятора. Основною проблемою у цьому є кристалізація цинку в період заряду у вигляді мілкокристалічного осаду. Інженерам вищевказаних компаній поки що не вдалось подолати рубіж у 200 циклів заряд–розряд.

На відміну від інших, повітряно–цинкові елементи вміщують лише негативний електрод. Крім того вони не піддаються загорянню як літій–йонні. Але головне те, що робить їх перезаряджуваними. Всередині батареї пористий «повітряний» електрод втягує кисень та, з допомогою каталізаторів на межі між повітрям й водним електролітом утворює іони гідроксиду. Ці іони просочуються через електроліт до цинкового анода, де відбувається реакція окислення цинку, у результаті якої вивільняються електрони та генерується електричний струм. Для заряджання використовується зворотній процес: оксид цинку відновлюється до цинку і виділяється газоподібний кисень, який виділяється в атмосферу через пористий повітряний електрод.

Основна проблема циклування таких акумуляторів полягає у тому, що після багатьох циклів заряд–розряд, повітряний електрод перестає функціонувати належним чином, внаслідок сповільнення реакції взаємодії кисню із цинком. Це може бути пов'язано із поступовим витіканням рідкого електроліту через пористий електрод. Батарея також може вийти з ладу, якщо електроліт висохне, або при утворенні дендритних осадів цинку, що призводять до міжелектродного замикання.

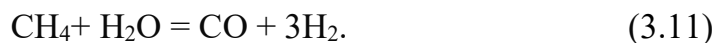
Компанією ReVolt були знайдені способи для контролю форми цинкового електрода (використанням певних желуючих і зв'язуючих речовин), а також для підтримки необхідної кількості рідини всередині елемента. Вона також провела тестові випробування нового повітряного електрода, у якому

каталізатори розподілені таким чином, щоб при заряді збільшувати попадання кисню із повітря, а при розряді, навпаки, зменшувати. Дослідні зразки показали повну працездатність при 100 циклах. Компанія сподівається збільшити кількість циклів до 300–500, що зробить повітряно–цинкову батарею корисною для мобільних телефонів та електричних велосипедів.

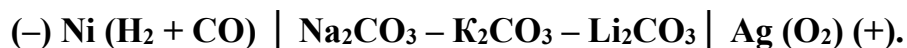
Для електричних автомобілів ReVolt розробляє нестандартну структуру акумулятора, яка нагадує паливний елемент. У ньому будуть використані два плоских електроди. Один із електродів представляє собою водно–цинкову суспензію. Повітряні електроди будуть виконані у вигляді труб. Водно–цинкова суспензія, яка міститься у одному з відсіків акумулятора, нагнітається у повітряні труби, де вона окислюється із утворенням оксиду цинку. Оксид цинку накопичується в іншому відсіку акумулятора. Під час заряду оксид цинку перетікає у зворотньому напрямку через повітряні труби, де він вивільняє кисень та відновлюється цинк. Така структура дозволить збільшити ємність акумулятора за рахунок значного збільшення кількості цинкової суспензії, яка у цьому випадку виступає в якості палива. Іншою перевагою такого акумулятора є кількість циклів заряд–розряд 1000–2000. Крім цього, структура акумулятора дозволяє замінити запчастини, що вийшли із ладу, наприклад, повітряного електрода, замість заміни всього акумулятора [18].

3.4. Паливні елементи із розплавленим електролітом

У паливних елементах (електрохімічних генераторах) енергія палива безпосередньо перетворюється на електричну, минаючи стадії перетворення її в теплову та механічну. Зазвичай як активний матеріал катода (позитивного електрода) в паливних гальванічних елементах використовується кисень, а як активний матеріал анода (негативного електрода) – різні види палива (водень, метан та інші горючі гази, вугілля та ін.). При спалюванні вугілля на кращих теплових електростанціях коефіцієнт корисної дії не перевищує 40%. Розрахунки показали, що при споживанні палива у паливному гальванічному елементі коефіцієнт корисної дії повинен наближатися до 100 %. Проте, реальні факти, свідчать про те, що практично ця величина поки що не перевищує 50 %. Але слід приймати до уваги те, що можливості розробки паливних елементів. Створення високотемпературного паливного елемента представляється природним, оскільки в принципі в ньому, на відміну від паливних елементів з водними електролітами, можна електрохімічним шляхом спалювати природне паливо (вугілля, нафту, метан та ін.). Проте без спеціального активування електродів реакції окислення звичайного палива не відбуваються. Подолати це ускладнення можна двома шляхами. Перший полягає у попередній конверсії метану, яка у присутності каталізатора описується реакцією



Після проходження цієї реакції горюча суміш $\text{CO} + \text{H}_2$ живить негативний електрод паливного елемента. Прикладом такого паливного гальванічного ланцюга є елемент:



У цьому гальванічному ланцюзі електролітом служить розплавлена сольова суміш $(\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3)$, анодом – активований нікель, який

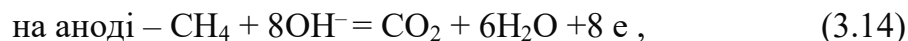
омивається газовою сумішшю ($\text{H}_2 + \text{CO}$), катодом – активоване срібло, яке омивається киснем. У такому гальванічному елементі мають місце такі електродні реакції:



Другий шлях полягає у здійсненні безпосередньої реакції на паливному електроді (аноді) без попередньої конверсії. В цьому випадку складають гальванічний елемент типу



У такому елементі мають місце процеси:



Продукти електрохімічних процесів вступають між собою у взаємодію згідно реакції



Складання наведених рівнянь дає загальне рівняння реакції струмоутворюючого процесу у гальванічному елементі



Практична реалізація усіх названих електрохімічних процесів виявилася виключно важкою, а особливо – підбір каталізаторів та електродних матеріалів. Тому питання створення промислових паливних елементів не можна вважати вирішеним [6].

Каталізаторами, які наносяться на нікелеві (паливні) аноди, служать спеціально підготовлені порошки з платини, паладію та сплавів паладію з сріблом або сплав Fe – Ni – Cr. Окиснення метану та інших вуглеводнів краще каталізується нікелем. Процес відновлення кисню краще всього каталізується сріблом. При роботі елемента срібло піддається помітному корозійному руйнуванню. Окрім срібла для цих цілей можуть застосовуватися нікель, платина, родій та золото. Як матеріали для катодів рекомендують також оксиди металів, які мають напівпровідникові властивості. До таких оксидів в першу чергу відноситься оксид нікелю NiO. Для ефективної роботи обох електродів паливного елемента велике значення має структура електродних матеріалів, зокрема їх пористість.

Заслуговує уваги створення паливного елемента, в якому як анод використовується чистий вуглець, – графітовий стрижень, занурений в розплавлену суміш $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$. Щоб уникнути згорання графіту при взаємодії з киснем повітря в анодний простір подається інертний газ. Катодом також служить занурений в той же електроліт графітовий стрижень, який омивається киснем або повітрям. Анод розміщується в трубці, виготовленій з плавленого оксиду алюмінію. Такий елемент працює при температурі 750 °C.

У розроблених на цей час воднево–кисневих паливних елементах для локалізації електроліту (евтектична розплавлена суміш $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$) він розміщується у матриці, яка готується із суміші порошків Al_2O_3 , SiO_2 , Li_2CO_3 . Негативний (паливний) електрод виготовляється з нікелю, а пористий позитивний електрод – із срібла. ЕРС елемента складає 0,8 В. Робоча температура елемента 600 °C [8].

У паливних елементах, в яких як електроліт використовується розплав нітратів $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$, негативний електрод виготовляється, наприклад, із металічного літію, позитивний електрод – із покритого сріблом нікелю. Як перспективні катодні матеріали застосовують LiFeO_2 , LiFe_5O_8 , CuO . Для конструювання паливного елемента велике значення має приготування електролітної матриці, в якій повинен розташовуватися розплавлений електроліт. Електролітна матриця формується шляхом змішування порошків LiAlO_2 , Li_2CO_3 й K_2CO_3 та їх пресування при 875 К. Суміш формується і пресується у вигляді електролітних дисків.

3.5. Мікробні паливні елементи як нові технології для генерації біоенергії

В останні десятиліття споживання енергії у світі мало процвітаючу тенденцію. Джерела енергії класифікують у трьох групах: викопне паливо, відновлювані джерела та ядерне джерела, в яких невідновлювані джерела енергії, яка містять величезну частину споживання енергії. Запропонованими альтернативними джерелами енергії є паливні елементи, які генерують енергію із використанням каталізаторів дорогоцінного металу (у традиційному варіанті). Фактично, паливний елемент має безліч переваг над іншими видами генераторів енергії, наприклад немає викидів в атмосферу екологічно забруднюючі гази (такі як SO_x , NO_x , CO_2 та CO), більш висока ефективність, відсутність рухомих частин, в результаті відсутність шумового забруднення тощо. Навпаки, висока вартість та велика питома вага – єдині недоліки цих нових джерел енергії. Одним з типів ПЕ є мікробні паливні елементи (МПЕ), який використовує активний мікроорганізм як біокаталізатор в анаеробному аноді для виробництва біоелектрики. Хоча електричний струм, вироблений бактеріями, вперше виявлено Поттером у 1911 р., обмежені реальні результати були отримані в цьому напрямку за наступні 50 років. Проте на початку 1990-х МПЕ стали набагато більш привабливими пристроями; отже, МПЕ розглядається як перспективна технологія [4].

Приблизно всі МПЕ, як показано на рис. 3.4, складаються з анодної та катодної камери, фізично розділених протонобмінною мембраною (ПОМ). Активний біокаталізатор на аноді окислює органічні субстрати та виробляє електрони й протони. Протони проникають до катодної камери через ПОМ, а електрони передаються через зовнішній ланцюг. Протони та електрони реагують у катодній камері разом з паралельним відновленням кисню до води.

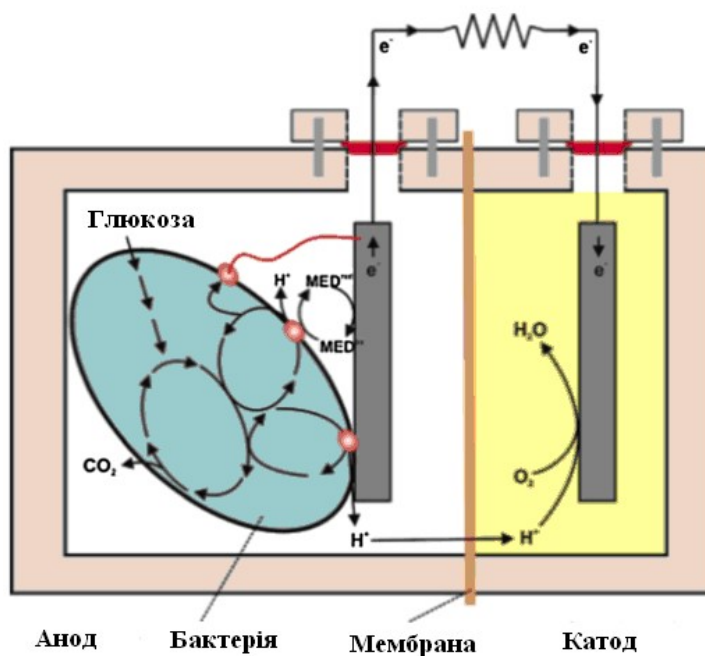
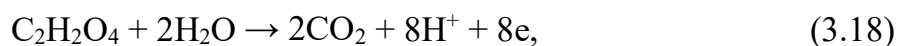


Рис. 3.4. Схема роботи мікробного паливного елемента (МПЕ)

Варто зазначити, що активний біокаталізатор у анодному відділенні окислює джерело вуглецю або підкладки, і генерує електрони та протони. Як ілюстрація, анодна реакція окислення оцтової кислоти представлена реакціями (3.18–3.19). Кисень у анодній камері гальмує виробництво електроенергії; таким чином, повинна система призначена для ізолювання бактерій від кисню (анаеробна камера для анодної реакції). Біокаталізатор може бути розділений з киснем, створенням мембрани між двома окремими камерами, анодною камерою, де ростуть бактерії, і катодна камера, де електрони реагують на кисень.





Виходячи із передачі виробленого електрона активними мікроорганізмами від середовища до анодного електрода, МПЕ може бути двох різних типів: МПЕ з медіатором і без медіатора. Зображена на рис. 3.4 система МПЕ складається з анодного і катодного відсіків. Не дивлячись на те, що є різноманітні електрохімічні параметри такі як густина енергії, напруга та біологічні параметри наприклад, швидкість завантаження субстрату в безперервних системах, продуктивність МПЕ в основному залежить від наступних факторів: (1) постачання та споживання кисню в катодній камері, (2) окислення підкладки в анодній камері, (3) електронний перехід із анода, та (4) проникність протона через обмінну мембрану [18].

Технологія МПЕ була значно покращена в останні десятиліття. Проте є низка проблем у масштабуванні і практичному застосуванні – мембранний опір в процесі транспортування протонів. Ще слід додати, що в основному використовується протонообмінна мембрана (ПОМ), яка відділяє анодну та катодну камери. Були запропоновані нові проекти МПЕ із збільшенням вироблення електроенергії шляхом зменшення внутрішнього опору видаляючи ПОМ, наступним чином: однокамерні МПЕ, складні МПЕ та проточний МПЕ.

Донні осади вміщують від 0,4 % до 2,2 % мас. органічного вуглецю. Таким чином, вони є достатньо потужним потенційним джерелом генерування енергії в деяких місцях. Ці матеріали можуть бути спожиті екзоелектрогенами та безпосередньо переносити електрони за межами камери. Отже, мінеральні паливні елементи типу «осад» (SMPE) складаються з анодного електрода, вбудованого в анаеробний осад і з'єднані через електричну схему та катодний електрод, підвішений у верхньому шарі води.

Вплив анода на МФК. Мікроорганізми відіграють важливу роль у анодній камері та генеруванні електронів. Ці електрони використовуються для скорочення електронних акцепторів на катоді, як тільки вони пройдуть зовнішній ланцюг. Аналогічно, протони повинні проникати в протонообмінну мембрану (ПОМ) від анода до катода. Цей процес призводить до одержання електроенергії та переробки органічних відходів. Як згадувалося вище, анаеробний відсік анода є однією з основних частин МПЕ. Всі необхідні умови для деградації біомаси забезпечується у анодній камері. Цей відсік наповнений субстратом, посередником (він є необов'язковим), мікроорганізмами та анодним електродом як електрон акцептор.

Необхідно вказати, що енергія активації необхідна для анодної реакції повинні бути знижена за допомогою відповідних каталізаторів. Наявні бактерії у анодній камері зазвичай функціонують як каталізатори. Існують різні фактори, що впливають на продуктивність МПЕ, наприклад, матеріал електродів, конфігурація обладнання та ін. У зв'язку з цим, для підвищення продуктивності МПЕ, буде ефективною оптимізація цих агентів. Один із найефективніших факторів, що впливають на продуктивність в МПЕ – це анодне мікробне перенесення електронів, що тим самим підсилює мікробну швидкість передачі електронів через різноманіття застосованих матеріалів, такі як додавання електронних медіаторів, оптимізація конструкції комірки та електрода. У зв'язку з цим слід додати, що електроди є критичними частинами в МПЕ, які мають важливе значення для підвищення ефективності МПЕ. Окрім того, ідеальний матеріал електродів повинен мати наступні ознаки: (1) висока електропровідність; (2) біосумісність; (3) хімічна та корозійна стійкість; (4) велика площа поверхні; та (5) механічна міцність.

Найбільш часто використовувані матеріали анода виконані з вуглецевих матеріалів, що містять: волокнистий карбід, вуглецеву тканину, графітовий стрижень, склоподібний вуглець та вуглецева шерсть, для їх стабільності у мікробних культурах, висока електропровідність та велика площа поверхні. Крім цього графіт або гранульоване активоване вугілля мають високу

мікропористість та каталітичну дію. Також графіт дешевший та має більшу електропровідність.

Модифікація анодного електрода може бути корисною для підвищення продуктивності МПЕ. У зв'язку з цим останнім часом кілька дослідники почали модифікувати анод за допомогою різних нанотехнологій, здатних полегшити передачу електрона. Більш того, для підвищення густини потужності та збільшення здатності приймати електрони були розглянуті способи модифікації за участю наноматеріалів. Наприклад вуглецеві нанотрубки можуть посилювати перенесення електронів та збільшувати площу поверхні електрода.

Одним з можливих способів покращення вихідної потужності МПЕ є використання модифікованих вуглецевих та металевих анодів з провідними полімерами. Щоб використовувати такі органічні полімери як субстрат для мікроорганізмів, слід приділяти увагу модифікації стабільність електродів. Між різними типами провідних полімерів, поліанілін був використаний переважно для заміни анодного електрода. Крім того, склад композитного аноду міг би покращити МПЕ. Через хімічну стабільність і гідрофобну природу, політетрафторетилен (ПТФЕ) використовувався в МПЕ для модифікації електрода [18].

Вплив катода на МПЕ. Протони, що утворюються в анодній камері, мігрують в катод через протонообмінну мембрану. Електрони переходять до катодної камери і відновлюють кисень Цей радикальний кисень бере участь у наступній реакції утворення води наступним чином:



Концентрація та види окислювача (акцептора електронів), наявність протонів, продуктивність каталізатора, структура електродів та її каталітичні властивості здатність впливати на катодний вихід. Каталіз необхідний в

анодних та катодних реакціях. Більше того, відповідний каталізатор може знизити енергію активації та підвищити швидкість реакції, тому наявність відповідного каталізатора має першорядне значення.

Зазвичай кисень є остаточним електронним акцептором на катоді через його доступність, інтенсивний окислювальний потенціал, та не утворює відходів (вода утворюється як єдиний кінцевий продукт). Повільне відновлення кисню на звичайному графіті зазвичай потребує використання відповідного каталізатора, хоча і призводить до високого потенціалу; отже, це один з обмежувальних агентів у МПЕ. У зв'язку з цим, як каталізатор було запропоновано $K_3[Fe(CN)_6]$.

Інший часто використовуваний абіотичний каталізатор катодної реакції – платина. Тут слід додати, що завдяки її чутливості до отруєння деякими речовинами в субстраті, платина не є відповідним каталізатором у МПЕ. Для посилення продуктивності МПЕ багато дослідників зазвичай додавали альтернативні окислювачі в катодний відсік, наприклад перманганат калію. Низька концентрація перманганату калію як окислювача мала дуже хорошу здатність збільшувати струм, потужність і напругу в МПЕ.

Хоча присутність Со як каталізатора на повітряній стороні катода здатна покращити продуктивність МПЕ (аналогічно Pt), вологозахист може обмежувати протонний доступ до каталізатора. Для подолання необхідності каталізу шляхом окислення киснем на катоді було вивчено біокатоли. Біокатод, у якому катодні реакції каталізуються з використанням мікроорганізмів, було використано для поліпшення виробництва електроенергії в МПЕ, у результаті чого вона може бути прийнятна в МПЕ для посилення роботи катода замість штучних медіаторів або каталізаторів, що використовують нітрат, сульфат, перхлорат, Со, H^+ , Fe (III), Cr (VI), U (VI) та Mn (IV) як акцептор електронів.

Біокатоли є більш вигідними, на відміну від абіотичних катодів, оскільки конфігурація та витрати можуть бути зменшені шляхом їх використання; отже, дорогі каталізатори (наприклад, Pt) та посередники не потрібні. Ще однією перевагою біокатодів є виробництво практичних виробів або видалення

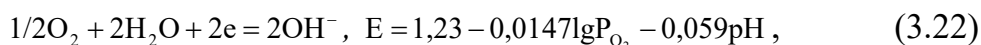
побічних продуктів за допомогою мікробного обміну. Крім того, уникаючи проблем наприклад, вимога до медіаторів електронів на катоді і отруєння сіркою Pt камери може посилити стійкість МПЕ.

На основі прийнятих термінальних електронних акцепторів (наприклад, нітратів і сульфатів) в катоді, біокатода можна класифікувати на дві основні категорії: аеробні та анаеробні. У аеробних категоріях кисень може бути зменшений аеробним біокатодом. У поєднанні з цим, окислення сполук перехідних металів здатне каталізуватися завдяки біоплівці, яка знаходиться на поверхні катода, наприклад Fe(II) та Mn(II). Окрім того, МПЕ, що використовують аеробні біокатода, може генерувати більшу густину потужності в порівнянні з МПЕ, що використовують анаеробні біокатода. Крім того, експериментальні результати показують, що частина внутрішнього опору катода зменшується при використанні біокатода.

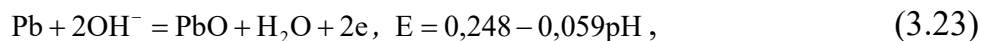
Виконання катода вважається основним обмеженням. Для створення МПЕ масштабованої конструкції катода це величезна проблема. Однак площа поверхні катода має незначний вплив на вихідну потужність, а ефективність катода може бути поліпшена за допомогою матеріалів високої площі поверхні або гранульованих матеріалів (наприклад, графіту). На відміну від однієї з важливих проблем у конфігурації МПЕ є виявлення матеріалів, які максимізують вироблення електроенергії та електричну ефективність і одночасно мінімізують витрати. Деякі з них використовують як матеріали катода: вуглецевий папір, вуглець, вуглецеве волокно, графіт різного типу, Pt (Pt зазвичай використовується як катодний каталізатор). Також було проведено аналіз зв'язуючих речовин, таких як перфторсульфонова кислота (Nafion), Cu, Cu–Au, карбід вольфраму, гранульований графіт (повідомляється як відмінний матеріал), ретикульований склоподібний вуглець [12].

3.6. Електрохімічні сенсори як для моніторингу техногенних середовищ (сенсор кисню як різновид паливного елемента)

Важливими складовими моніторингу повітряного та техногенних середовищ є оперативне визначення вмісту кисню, токсичних та горючих газів. Сенсори кисню високої швидкодії застосовують при визначенні придатності для життєдіяльності повітряного середовища в закритих просторах, у медицині, при можливому утворенні вибухонебезпечних сумішей з горючими газами та парами, при визначенні складу димових газів енергетичних установок та в різноманітних технологічних процесах. За конструктивними ознаками сенсори кисню та сенсори водню і токсичних газів суттєво відрізняються. У сенсорах кисню гальванічного типу на робочому електроді з пористого срібла, платинової черні або золота протікає реакція



а на допоміжному свинцевому електроді у лужному середовищі – реакція:



тобто, сумарний процес відповідає процесу



Оскільки електрод із свинцю має велику поверхню і є малополяризуєми анодом, то перенапруга відновлення кисню за реакцією (3.22) згідно складає:

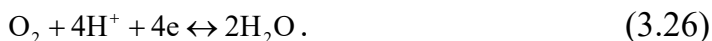
$$\eta_{\text{O}_2} = -0,98 - 0,0147\lg P_{\text{O}_2}, \quad (3.25)$$

При зміні P_{O_2} у газовому середовищі від 0,21 (вміст кисню у повітрі) до, наприклад, 10^{-6} ат катодна перенапруга реакції (3.25) складає біля $-0,90$ В. Незважаючи на те, що для відновлення кисню за реакцією (3.25) характерний кінетичний режим, при вказаній перенапрузі швидкість його відновлення буде контролюватись дифузійним режимом. Під дією домішок у повітрі CO_2 утворюється $PbCO_3$, що перешкоджає карбонізації лужного електроліта при роботі сенсора. Але якщо сенсор не працює, то внаслідок хімічної взаємодії CO_2 та лугу утворюються карбонати, а потім і гідрокарбонати, випадіння яких в осад виведуть сенсор з ладу [14].

Термін дії цих сенсорів визначається закладкою свинцю. Для серії сенсорів кисню із дифузійними каналами вихідні сигнали у повітрі складають $0,25 - 0,80$ мА при терміні безперервної роботи $1 - 2$ роки. Сенсори придатні для визначення у газовому середовищі до 30% кисню при $\tau_{0,95} \leq 10-15$ с. Зі збільшенням струмового сигналу скорочується $\tau_{0,95}$, але водночас зростають і витрати свинцю на допоміжному електроді.

Для сенсора із дифузійним бар'єром у вигляді каліброваного отвору характерний низький температурний коефіцієнт ($0,2\%$ сигналу / $^{\circ}C$), але він чутливий до коливань тиску. Сенсори гальванічного типу з дифузійним бар'єром у вигляді плівки з поліетилену, фторопласту або поліпропілену не чутливі до пульсації тиску повітря, але характеризуються високим температурним коефіцієнтом ($\sim 5\%$ сигналу / $^{\circ}C$) і тому потребують компенсації температурної похибки. Останній тип сенсорів працює при струмі $0,05 - 0,10$ мА, що збільшує термін його служби до $3-5$ років.

У трьохелектродних сенсорах кисню із кислим електролітом на робочому електроді у прямому, а на допоміжному електроді у зворотному напрямку перебігає електродна реакція



Потенціал робочого електрода дещо позитивніше водневого електрода в цих умовах, що виключає перебіг побічної реакції виділення водню. Строк дії цих сенсорів більше, ніж гальванічних, оскільки їх експлуатація не пов'язана зі споживанням витратних речовин. Застосування кислого електроліту дозволяє використовувати трьохелектродні сенсори навіть для визначення вмісту кисню у вуглекислому газі [14].

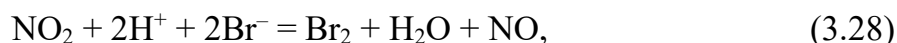
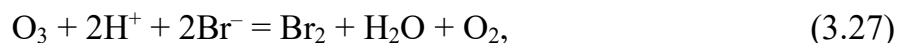
При ввімкненні сенсора кисню після зупинки, або зберігання його без поляризації робочого електрода, спостерігається стабілізація струмового сигналу протягом кількох годин. Тому основним експлуатаційним режимом цих сенсорів є постійна підтримка їх у робочому стані. На світовий ринок АС для визначення токсичних газів, водню та парів органічних речовин постачають спеціалізовані фірми. Ці сенсори у будь-якому разі мають бути придатними для визначення гранично допустимих концентрацій токсичних газів у повітрі робочої зони.

Кожна фірма випускає асортимент сенсорів у однотипних корпусах. Випуск АС в однотипних корпусах спрощує автоматизацію їх виробництва. Однак інколи фірми випускають АС різних серій в корпусах, що конструктивно відрізняються. Сенсори для визначення у повітряному середовищі CO , H_2S , SO_2 та H_2 , побудовані однотипно. Ці АС звичайно являють собою трьохелектродні комірки, в яких застосовують платинову чернь на пористому тефлоні та розчин сірчаної кислоти. Розчинність H_2 та CO в електролітах менша, ніж H_2S та SO_2 . Тому в сенсорах H_2 та CO зазвичай використовують гідрофобізовану платинову чернь, що сприяє розвитку межі поділу електроліт–газ. Поряд з трьохелектродними випускають і двохелектродні сенсори H_2S , SO_2 та CO , що спрощує схему портативних та індивідуальних газоаналізаторів. Допоміжним малополяризуємим електродом двохелектродного сенсора є платинова чернь, на якій перебігає реакція (3.22) [14].

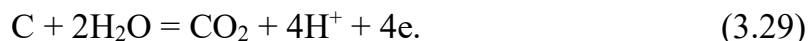
Сенсори водню застосовують у приладах для визначення довибухової концентрації, верхня межа якої у повітрі відповідає 4,2%. Термін служби цих сенсорів складає 3 – 5 років. Сенсори CO можуть містити вмонтовані фільтри,

які поглинають SO₂, H₂S та деякі інші гази, що підвищує селективність цих сенсорів. Сенсор H₂ містить дифузійний канал з великим дифузійним опором, завдяки чому він не чутливий до газів, вміст яких суттєво менше концентрації H₂. Щодо впливу H₂ на сенсори CO, то селективність останнього можна підвищити за допомогою чотирьохелектродного сенсора та електронної схеми.

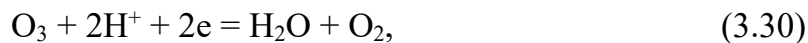
Сенсори озону та діоксиду азоту звичайно призначені для визначення їх у повітрі на рівні ppm. Збільшення ступеню абсорбції цих газів і, відповідно, струму сенсорів досягають застосуванням електродів з оборотніми редокс-системами, наприклад, солі Fe (II) або галогенідів лужних металів. Ці реакції за участю O₃ та NO₂ перебігають зі споживанням протонів, наприклад,



з подальшим перебігом на індикаторному електроді виділення Br₂. Отже, на допоміжному електроді таких сенсорів мають утворюватись протони. Цим умовам відповідає електрод із вуглецевого матеріалу з питомою поверхнею понад 40 м²/г, на якому перебігає реакція



На робочих електродах сенсорів NO₂ та O₃ в кислих електролітах перебігають катодні реакції



а на допоміжних електродах – реакція анодного розкладу води з утворенням кисню та протонів. Для сенсорів NO₂ величина $\tau_{0,9}$ суттєво менша, ніж для O₃ (табл. 3.2), оскільки на початковій стадії визначення значна частка озону розкладається на конструктивних елементах сенсорів.

Таблиця 3.2

Показники АС токсичних газів та водню [14]

Газ	Верхня межа, ppm	Розрішення ppm	$\tau_{0,9}$, с	Фон, мкА	Коефіцієнт перетворення, мкА/ppm
CO	200 – 2000	0,5	45	0,15 – 1,5	0,01 – 0,1
H ₂ S	50 – 200	0,25	30	0,2 – 0,8	0,3 – 1,7
SO ₂	20 – 100	0,5	20 – 80	0,1 – 0,8	0,05 – 0,5
H ₂	1 – 4%	10	40 – 70	0,25 – 0,5	0,003 0,03
NO ₂	20 – 50	0,1	20 – 35	0,01 – 0,14	0,02 – 1,4
NO	100 – 500	0,5	20	0,2 – 1,5	0,05 – 0,5
O ₃	1 – 2	0,02	60 – 150	0,02 – 0,8	0,4 – 7,2
Cl ₂	5 – 20	0,1 – 0,5	60*	0,01 – 0,5	0,2 – 1
F ₂	10 – 20	0,1	80*	0,01	0,1 – 0,25
Br ₂	20	0,1	–	–	–
ClO ₂	20	0,1	–	–	–
HCl	30 – 50	0,5	70 – 120*	0,1 – 3,0	0,1 – 0,75
HF	10	2	$\tau_{0,5}=40$	0,3	0,6 – 1,2
HCN	30 – 100	0,5	60 – 100	0,01 – 0,2	0,03 – 0,1
NH ₃	50 – 100	0,5	100	1,2	0,12
PH ₃	5	0,05	60	0,34	1,7
C ₂ H ₄ O	20	1	140	5,0	2,75

Сенсори O₃ та NO₂ характеризуються досить низькою взаємною селективністю. Вони також низькоселективні відносно сильних окисників – галогенів та діоксиду хлору. Ці сенсори призначені для визначення низьких концентрацій O₃ і NO₂, а відтак дифузійний опір їх конструкційних елементів

має бути низьким. За цієї обставини підвищити селективність сенсорів O_3 та NO_2 застосуванням зовнішніх фільтрів неможливо.

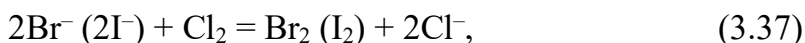
Оксид азоту NO не є електрохімічно активним газом. Тому окиснення NO в кислому електроліті можливо на каталітично активних електродах, на яких відбувається адсорбція NO та окиснення при потенціалі робочого електрода на 0,2 або 0,3 В позитивніше потенціала електрода порівняння із платинової черні у цьому електроліті. Ця обставина зумовлює перебіг досить великих фонових струмів (табл. 3.2). У однотипних трьохелектродних сенсорах для визначення у повітрі Cl_2 , Br_2 , F_2 та ClO_2 на робочих електродах перебігають реакції відновлення цих домішок до відповідних галоген-іонів



Ці гази схильні до адсорбції на конструктивних елементах сенсорів. Тому при первинних вимірах після тривалої перерви постерігається підвищення $\tau_{0,9}$. В подальших вимірах $\tau_{0,9}$ суттєво скорочується і звичайно не перевищує 60–80 с. Аналогічними технічними показниками характеризуються сенсори хлору, на робочих електродах яких у кислому електроліті перебігає реакція утворення хлороводню



Для визначення Cl_2 набули поширення сенсори, у електроліті яких перебігають хімічні реакції окиснення абсорбованим хлором іонів брому або йоду з наступним відновленням їх на нерозчинному робочому електроді

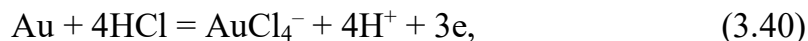




Сенсиори цієї групи не відрізняються взаємною селективністю. На робочих електродах цих сенсорів під дією NO_2 , O_3 або H_2S чи SO_2 виникають відповідно катодні або анодні струми. Внаслідок суттєвої абсорбції галогенів на конструктивних елементах підвищити їх селективність зовнішніми фільтрами немає можливості. Дія трьохелектродного сенсора хлороводню заснована на анодній реакції в кислому електроліті

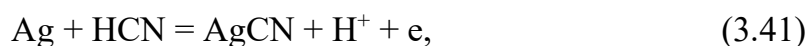


Потенціал робочого електрода цього сенсора зміщують у позитивну сторону на 0,3 В відносно електрода порівняння з платинової черні, внаслідок чого фоновий струм складає 3 мкА, що еквівалентно 4 ppm (таблиця 3.2). Інша група сенсорів хлороводню ґрунтується на анодному розчиненні золота на робочому електроді в кислому електроліті

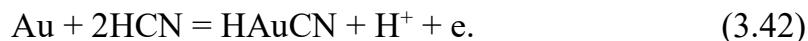


потенціал якого зміщений на 0,2 – 0,3 В відносно електрода порівняння. При включенні сенсорів обох типів протягом 30–60 хв перебігають згасаючі у часі фонові струми, що ускладнює їх застосування у газоаналізаторах, які періодично вимикають. Суттєвим недоліком цих сенсорів є побічна реакція виділення кисню на робочих електродах. При струмах 10^{-6} – 10^{-5} А на цю побічну реакцію витрачається до 20 % загального струму сенсора. На реакції (3.40) заснована дія сенсорів для визначення летких хлоридів, при абсорбції яких електролітом внаслідок гідролізу утворюються іони хлору (AsCl_3 , PCl_3 , POCl_3 , SiCl_4 , SiH_3Cl_3 , деякі хлорорганічні речовини). Звичайно, у цих сенсорах відсутня взаємна селективність [14].

Трьохелектродні сенсори HF з органічним електролітом визначає також всі гази, які здатні при взаємодії з водяною парою в повітрі утворювати HF (F₂, BF₂, AsF₅, PH₃, ClF₃, SiF₄, WF₆, COF₂). Дія сенсорів HCN, технічні показники яких наведені в табл. 3.2, заснована на реакції анодного розчинення робочих електродів зі срібла

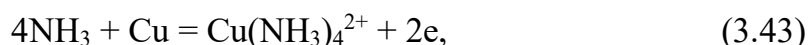


або робочих електродів із золота

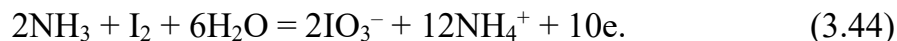


Обидва типи сенсорів неселективні до H₂S, SO₂, NO₂ та Cl₂. У присутності NO₂, Cl₂ та O₃ на робочих електродах цих сенсорів виникають катодні струми. Термін служби двохелектродного сенсора з робочим електродом із срібла сягає одного року, а трьохелектродного із золотим електродом – перевищує два роки.

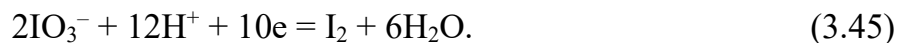
Для визначення аміаку знайшли застосування робочі електроди, на яких перебігають струмоутворюючі реакції розчинення міді:



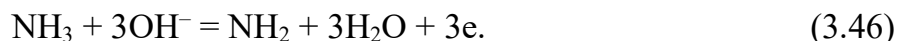
або реакція за участю йоду на нерозчинному аноді



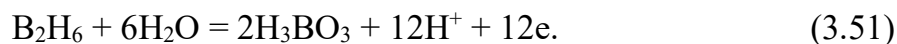
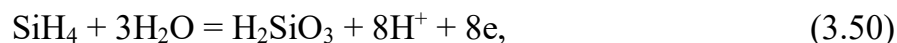
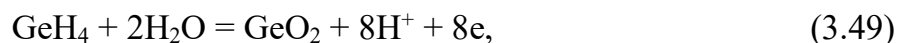
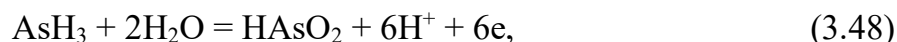
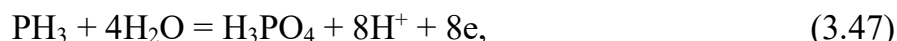
У останньому сенсорі генерація йоду у водному розчині хлориду літію відбувається на допоміжному електроді



Струмоутворююча реакція на робочому електроді протікає на 0,3 В позитивніше електрода порівняння, що ускладнює застосування сенсора. При експлуатації сенсора мають місце втрати йоду, що скорочує термін його служби до 9–12 місяців. Близькими технічними показниками характеризуються та сенсори NH_3 з органічним електролітом, на робочому електроді має перебігати анодна реакція



Наведені типи сенсорів NH_3 чутливі до H_2S , SO_2 , Cl_2 та NO_2 . Для визначення гідридних газів знайшли застосування трьохелектродні сенсори, на робочих електродах яких з платинової черні у розчині H_3PO_4 перебігають анодні реакції



На допоміжних електродах цих сенсорів перебігає реакція катодного відновлення атмосферного кисню. Як альтернатива, для визначення гідридних газів можуть застосовуватись наведені в табл. 3.2 сенсори SO_2 . Під дією PH_3 вихідний сигнал цього сенсора у п'ять разів вище, ніж для SO_2 . Сенсори неселективні відносно окремих гідридних газів. Для визначення парів органічних речовин у повітрі знайшли застосування трьохелектродні сенсори, виконані із застосуванням платинової черні та сірчаної кислоти. На робочому електроді перебігають реакції окиснення органічних речовин, пари яких абсорбує електроліт з повітряного середовища. Зокрема, на робочому електроді

сенсора оксиду етилену, потенціал якого на 0,3 В позитивніше потенціала електрода порівняння перебігає реакція:



Таблиця 3.3

Селективність сенсорів фосфіну у присутності гідридних газів

Газ	Концентрація, ppm	Концентрація у розрахунку на PH ₃ , ppm	Селективність, %
PH ₃	1,00	1,00	100
SiH ₄	1,00	0,90	90
AsH ₃	0,15	0,12	80
B ₂ H ₆	0,30	0,10	35
GeH ₄	0,60	0,51	85
SO ₂	5,00	1,00	20

Як видно із табл. 3.2, цей сенсор характеризується великим фоновим струмом та великим часом перехідного процесу. Звичайно, для визначення парів деяких органічних речовин можуть бути застосовані наведені в таблиці 3.2 сенсори H₂S, SO₂, CO та H₂ за умови, що потенціал робочого електрода буде на 0,3 В позитивніше електрода порівняння. Хоча ці сенсори не відрізняються селективністю, у певних умовах вони можуть бути застосовані для моніторингу повітряного середовища. У межах 50–200 ppm ці сенсори з розрішенням близько 1 ppm можуть застосовуватись для визначення етиленоксиду, вінілхлориду, ацетальдегіду, метанолу, етанолу, формальдегіду, стиролу та парів деяких інших речовин [14].

Розділ 4. Лабораторний практикум

Лабораторна робота 1

Випробування первинних хімічних джерел струму

Мета роботи: дослідження залежності питомих характеристик марганець–цинкових елементів від умов заряду та розряду, визначення внутрішнього опору елемента.

1. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Хімічними джерелами струму (ХДС) називають пристрої, що дозволяють хімічну енергію відокремлених у просторі окислювально–відновлюваних процесів перетворювати в електричну енергію. Електрична енергія утворюється при замиканні ХДС на зовнішній опір (навантаження), завдяки взаємодії активних речовин, певний запас яких створюють на електродах при виготовленні ХДС.

В залежності від характеру роботи хімічні джерела струму поділяють на первинні та вторинні ХДС. Первинні ХДС (або гальванічні елементи) призначені для одноразового використання активних речовин. У вторинних ХДС (акумуляторах) використовують зворотні електрохімічні системи, у яких активні речовини, використані при розряді, можуть бути регенеровані шляхом заряду від зовнішнього джерела струму [8].

1.1. Основні електричні та експлуатаційні характеристики первинних ХДС

Хімічні джерела струму є складними технічними об'єктами, які можна охарактеризувати цілим рядом кількісних і якісних параметрів. Всі характеристики хімічних джерел струму можна розділити на такі, що визначають інтенсивність або екстенсивність струмоутворюючих процесів. До перших відноситься величина розрядного струму та деякі інші, які пов'язані з

розрядним струмом (наприклад, потужність). До параметрів екстенсивності відносяться електрорушійна сила (ЕРС) та величини напруги ХДС при різних режимах експлуатації.

Електрорушійна сила дорівнює різниці потенціалів електродів електрохімічної системи ХДС у стані рівноваги. Її можна розрахувати з термодинамічних характеристик електрохімічної реакції, що перебігає у цьому ХДС, використавши рівняння:

$$ЕРС = -\frac{\Delta G}{zF}, \quad (Л1.1)$$

де ΔG – енергія Гіббса або зміна вільної енергії системи при протіканні струмоутворюючого процесу. Якщо величина ΔG невідома, ЕРС розраховують за рівнянням Гіббса–Гельмгольца. Розрізняють декілька значень напруги ХДС: напруга розімкненого кола, розрядна напруга, номінальна напруга.

Напругу розімкненого кола (НРК) – визначають як різницю потенціалів електродів непрацюючого ХДС (у відсутності розрядного струму). Окрім природи електрохімічної системи ХДС НРК залежить від модифікації реагентів та стехіометрії струмоутворюючих реакцій. На НРК можуть впливати побічні, у більшості випадків небажані процеси, а також ступінь розрядженості ХДС, концентрація електроліту, температура та деякі інші фактори. Значення напруги розімкненого кола у більшості випадків близьке до термодинамічної електрорушійної сили (ЕРС).

Розрядна напруга U_p – визначається як різниця потенціалів на клемі ХДС в умовах проходження розрядного струму. Розрядна напруга залежить від конструктивних та технологічних особливостей ХДС, температури та інших факторів.

Номінальна напруга – це паспортне значення напруги в номінальному режимі розряду, рекомендованому підприємством – виробником [8].

При аналізі зміни поведінки ХДС у часі використовують такі поняття, як початкова та кінцева напруга (U_0 та U_k відповідно). Крива, яка відображає характер зміни розрядної напруги протягом розряду ХДС, називається розрядною кривою або розрядною характеристикою. Типовий вигляд такої кривої наведено на рис. Л1.1.

Розрядну криву одержують експериментально, реєструючи значення розрядної напруги впродовж розряду при постійному струмі (гальваностатичний режим розряду, $I_p = \text{const}$) або впродовж розряду через постійний зовнішній опір (при постійному зовнішньому навантаженні $R_{\text{нав}}$). Розрядні криві намагаються отримати в умовах повного розряду ХДС. На розрядних кривих у більшості випадків можна виділити ділянку, на якій напруга змінюється з невеликою швидкістю, а також ділянку з великим нахилом в кінці розряду. Поява другої ділянки свідчить про те, що більша частина активних речовин в ХДС вже вичерпана (відновилась або окислилась). При деякому значенні розрядної напруги ХДС перестає бути працездатним. Саме це значення напруги і позначають як U_k і називають кінцевою напругою. Початкова напруга розряду U_0 та кінцева напруга розряду U_k визначається типом ХДС та режимом його експлуатації.

Реєстрація розрядних кривих при різних режимах експлуатації ХДС є досить інформативним методом одержання технологічних та робочих характеристик ХДС. Розрізняють безперервний та перервний режими розряду ХДС. Для розрахунків електричних характеристик ХДС на основі розрядних кривих використовують **середню напругу** $U_{\text{сеп}}$ (у даних умовах розряду) за формулою

$$U_{\text{сеп}} = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n U_i, \quad (\text{Л1.2})$$

де n – число вимірювань напруги за час повного розряду (до U_k);

U_0 – напруга на початку розряду;

U_k – напруга в кінці розряду при номінальному режимі розряду.

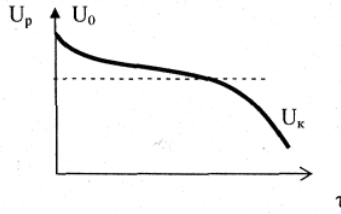


Рис. Л1.1. Типова розрядна крива ХДС

Напруга ХДС при його розряді завжди менша НРК на величину падіння напруги на омичному опорі ХДС $R_{ом}$, а також на суму поляризацій позитивного η_+ та негативного η_- електродів, які відповідають струму I_p

$$U_p = НРК - [(\eta_+ + \eta_-) + I_p \cdot R_{ом}] = НРК - I_p \cdot R_{ХДС} . \quad (Л1.4)$$

Чим більшим є розрядний струм, тим більше поляризуються електроди і тим більше падає розрядна напруга ХДС. Існуюча залежність між розрядним струмом та розрядною напругою ХДС $U=f(I)$ кількісно описується вольт–амперною характеристикою (ВАХ).

Експериментальну **вольт–амперну** характеристику ХДС одержують, реєструючи показання амперметра та вольтметра при різних значеннях опору зовнішнього кола $R_{нав}$, наприклад, змінюючи опір реостата. Кожна точка вольт–амперної характеристики означає деякий конкретний режим розряду, який характеризується двома параметрами – струмом і напругою. Типову вольт–амперну характеристику ХДС показано на рис. Л1.2.

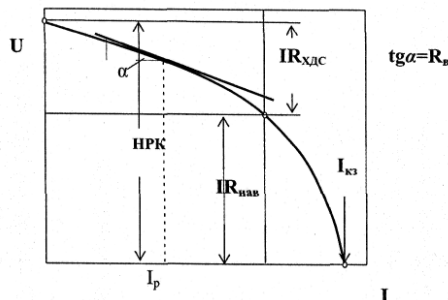


Рис. Л1.2. Типова вольт–амперна характеристика ХДС

За наявності експериментально одержаних розрядної кривої та вольт–амперної характеристики можна визначити декілька важливих похідних характеристик ХДС. Однією з таких похідних характеристик є повний (ефективний) внутрішній опір ХДС $R_{\text{хдс}}$. Ця характеристика являє собою суму омичного опору $R_{\text{ом}}$ та так званого опору поляризації $R_{\text{п}}$

$$R_{\text{хдс}} = R_{\text{ом}} + R_{\text{п}} = R_{\text{ом}} + \frac{(\eta_{-} - \eta_{+})}{I}, \quad (\text{Л1.5})$$

і може бути визначена з експериментальне одержаних вольт–амперних характеристик ХДС як тангенс кута нахилу дотичної до вольт–амперної кривої при певній силі розрядного струму I_p (рис. Л1.2). Так як вольт–амперні залежності нелінійні, величина $R_{\text{хдс}}$ не залишається незмінною, вона зростає при збільшенні ступеню розрядженості ХДС та знижується зі зростанням температури. Залежність величини $R_{\text{хдс}}$ від розрядного струму також проявляється, оскільки від сили струму залежить поляризаційна складова сумарного внутрішнього опору [9].

Однією з важливих енергетичних та експлуатаційних характеристик ХДС є його **ємність**. Розрядною ємністю Q_p ($\text{А} \cdot \text{год}$ або $\text{А} \cdot \text{с}$ (Кл)) ХДС називають кількість електрики, яку він віддає у зовнішнє коло при заданому режимі розряду. У загальному випадку

$$Q_p = \int_0^{\tau} I_p d\tau. \quad (\text{Л1.6})$$

При розряді постійним струмом та при відомій тривалості розряду τ_p ємність визначається більш простішою формулою

$$Q_p = I_p \cdot \tau_p. \quad (\text{Л1.7})$$

При проведенні розряду на постійний зовнішній опір ($R_{\text{нав}} = \text{const}$) ємність можна приблизно оцінити з використанням значення середньої напруги

$$Q_p = \frac{U_{\text{ср.р.}}}{R_{\text{нав}}} \cdot \tau_p. \quad (\text{Л1.8})$$

Ємність, яка гарантується виробником за нормованого режиму роботи ХДС, називають **номінальною ємністю Q_n** . Із урахуванням саморозряду ХДС його фактична ємність Q_f на час виготовлення зазвичай на 10...30% перевищує Q_n . Ємність ХДС визначається перш за все електрохімічною системою, яка покладена в його основу. Вона також залежить від його конструкції, кількості закладених у електроди активних речовин, коефіцієнта використання активних речовин ($K_{\text{в.а.р.}}$), а також режиму експлуатації та способу зберігання ХДС. Зазвичай ємність ХДС лімітується ємністю одного з електродів – позитивного або негативного.

Коефіцієнт використання активних речовин ($K_{\text{в.а.р.}}$) показує наскільки ефективно використовують у струмоутворюючому процесі закладені в ХДС активні речовини. Значення $K_{\text{в.а.р.}}$ можна визначити як відношення ємності Q_p , одержаної при розряді, до теоретичної ємності $Q_{\text{теор}}$:

$$K_{\text{в.а.р.}} = \frac{Q_p}{Q_{\text{теор}}} \cdot 100\%, \quad (\text{Л1.9})$$

або за допомогою формули

$$K_{\text{в.а.р.}} = \frac{g_{\text{теор}}}{g_{\text{факт}}} \cdot 100\%, \quad (\text{Л1.10})$$

де $m_{\text{теор}}$ – кількість активної речовини, яка може приймати участь у струмоутворюючій реакції, згідно закону Фарадея; $m_{\text{факт}}$ – фактично використана при розряді до U_k

кількість активної речовини. Величина $m_{\text{факт.}}$ завжди більша ніж $g_{\text{теор.}}$, що зумовлено перебігом побічних процесів на електродах, а також неповним розрядом ХДС (зазвичай до якогось значення $U_k \neq 0$).

Величину $g_{\text{теор.}}$ визначають за формулою:

$$m_{\text{теор.}} = Q \cdot \frac{M}{zF}, \quad (\text{Л1.11})$$

де $\frac{M}{zF} = K_e$ – електрохімічний еквівалент, г/А·год.

M – молекулярна маса активної речовини, г;

zF – кількість електрики, А·год/моль, необхідна для перетворення 1 г–моля цієї речовини.

Електричну енергію, яку одержують при розряді ХДС, визначають з рівнянь:

$$W_p = U_{\text{сер.}} Q_p, \quad (\text{Л1.12})$$

при $I_p = \text{const}$ або

$$W_p = \frac{1}{R_{\text{нав}}} \cdot U_{\text{сер.}}^2 \cdot \tau, \quad (\text{Л1.13})$$

при $R_{\text{нав}} = \text{const}$.

Електрична енергія вимірюється в джоулях (1 Дж = 1Вт·с), або у Ват·годинах (1Вт·год=3600 Дж).

Потужність ХДС – це енергія, яка вироблена за одиницю часу:

$$P = I \cdot U_{\text{сер.р}}, \quad (\text{Л1.14})$$

потужність дорівнює добутку

$$P_{\text{теор}} = I \cdot E_{\text{РС}} . \quad (\text{Л1.15})$$

Потужність ХДС витрачається на подолання опору зовнішнього кола (корисна потужність $P_{\text{кор}}$) та на подолання повного внутрішнього опору самого джерела струму:

$$P = I \cdot (I \cdot R_{\text{нав}} + I \cdot R_{\text{ХДС}}) = I^2 \cdot R_{\text{нав}} + R_{\text{ХДС}}. \quad (\text{Л1.16})$$

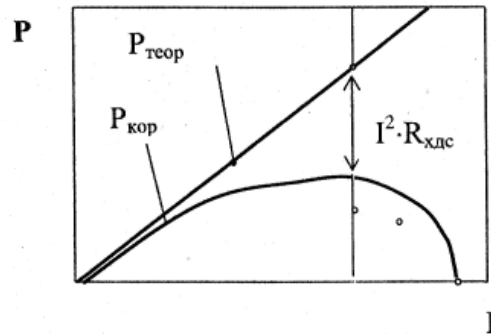


Рис. Л1.3. Залежність потужностей ХДС від розрядного струму. Теоретична потужність $P_{\text{теор}} = E_{\text{РС}} \cdot I_{\text{р}}$; корисна потужність $P_{\text{кор}} = U_{\text{р}} \cdot I_{\text{р}}$

Залежність **корисної потужності** від розрядного струму наведена на рис. Л1.3. На такій залежності для більшості типів ХДС спостерігається максимум. У багатьох випадках максимальну корисну потужність одержують за умови, коли опір зовнішнього кола наближається до повного внутрішнього опору ХДС [8].

1.2. Питомі характеристики ХДС

Для порівняння між собою різних ХДС, що відрізняються розмірами, будовою або електрохімічною системою, найчастіше використовують питомі характеристики, відносячи головні показники роботи ХДС до одиниці маси або об'єму. Так, питому енергію вимірюють у Вт·год на кілограм або у кВт·год на

кубічний метр, питому потужність – у Вт на кілограм або у кВт на кубічний метр. Аналогічним чином визначають і величини питомої ємності.

1.3 Експлуатаційні характеристики ХДС

Саморозряд ХДС – це самовільне зниження реальної ємності при зберіганні ХДС, обумовлене перебігом у ньому побічних реакцій за участю активних речовин. Швидкість саморозряду S визначають за формулою:

$$S = \frac{Q_{\phi} - Q_{\tau}}{Q_{\phi} \cdot \tau} \cdot 100\%, \quad (\text{Л1.17})$$

де Q_{ϕ} – ємність ХДС зразу після виготовлення; Q_{τ} – ємність після зберігання ХДС впродовж певного часу (днів, місяців, років). Різниця $Q_{\phi} - Q_{\tau}$ являє собою втрачену ємність.

Термін зберігання первинних ХДС – це максимальний термін з моменту виготовлення до початку експлуатації, після якого ХДС ще віддає ємність, обумовлену технічними умовами (приблизно 70 % номінальної величини).

2. МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

2.1. Прилади, обладнання та реактиви

Амперметр постійного струму М–104, М–1104 або аналогічний класу точності 0,2.

Вольтметр М–2015, М–2017, М–2044, М–2051 або аналогічний класу точності 0,2.

Джерело струму В–24М, Б5–46 або інші стабілізовані джерела постійного струму із регульованими напругою і струмом.

Елементи марганець цинкові сольові і лужні типорозміру АА або ААА.

Ваги аналітичні ВЛР–200.

Штангенциркуль.

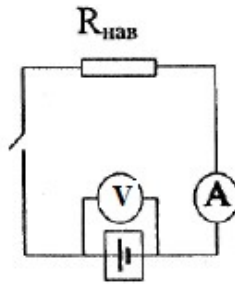
2.2. Алгоритм виконання роботи

Електричні характеристики ХДС та інші його параметри визначають на основі вольт–амперних та розрядних кривих, які одержують за допомогою вимірювальних схем, зображених на рис. Л1.4–6.

При виконанні досліджень необхідно звернути увагу на те, що для одержання розрядної та вольт–амперної залежності необхідно використовувати однотипні джерела струму. Для порівняння питомих характеристик використовують різнотипні елементи.

2.2.1. Одержання розрядної кривої

Енергетичні та експлуатаційні характеристики ХДС можна визначити, виконавши вимірювання розрядного струму, розрядної напруги, НРК на установках, принципові електричні схеми яких наведено на рис. Л1.4–6.



A – амперметр, V – вольтметр, $R_{\text{нав}}$ – опір, на який проводять розряд досліджуваного елемента

Рис. Л1.4. Схема для визначення параметрів ХДС при його розряді на постійний опір

Згідно схеми на рис. Л1.4. струм в електричному колі визначається за законом Ома

$$I = \frac{HPK}{R_{\text{ХДС}} + R_{\text{нав}} + R_A}, \quad (\text{Л1.18})$$

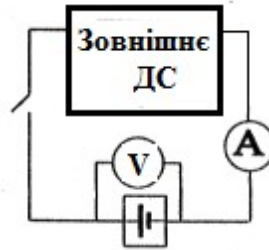
де $R_{\text{ХДС}}$ – внутрішній опір джерела струму, $R_{\text{нав}}$ – опір реостата (зовнішнє навантаження), R_A – опір амперметра.

Якщо знехтувати опором амперметра, то із рівняння (Л1.17) можна визначити інтервал значень струму I , в якому можна виконати дослідження. Максимальний струм $I_{\text{кз}}$ (струм короткого замикання) буде в колі при опорі реостата $R_{\text{нав}}=0$. Мінімальне значення струму $I_{\text{мін}}$ буде в колі при максимальному значенні опору $R_{\text{нав}}^{\text{макс}}$.

$$I_{\text{кз}} = \frac{HPK}{R_{\text{ХДС}}}, \quad I_{\text{мін}} = \frac{HPK}{R_{\text{нав}}^{\text{макс}} + R_{\text{ХДС}}}. \quad (\text{Л1.19})$$

Таким чином, щоб при вимірюванні охопити максимальний інтервал струмів від $I=0$ до $I=I_{\text{кз}}$, потрібно задовольнити умові $R_{\text{ХДС}} \leq R_{\text{нав}}$.

Гальваностатична схема вимірювань, наведена на Рис. Л1.5. Для забезпечення гальваностатичного режиму розряду в електричне коло вводиться додаткове зовнішнє джерело струму з напругою $U_{\text{зов}} = \text{НРК}$.



A – амперметр, V – вольтметр

Рис. Л1.5. Гальваностатична схема вимірювань

Струм у колі буде в такому разі визначатись з виразу

$$I = \frac{\text{НРК} + U_{\text{зов}}}{R_{\text{нав}} + R_{\text{ХДС}}} . \quad (\text{Л1.20})$$

Якщо внутрішній опір досліджуваного джерела струму значно менший опору реостата, $R_{\text{ХДС}} \ll R_{\text{нав}}$, а напруга зовнішнього джерела набагато більша ЕРС досліджуваного джерела, $U_{\text{зов}} \gg \text{НРК}$, струм у колі буде в основному визначатись параметрами зовнішніх елементів схеми – реостатом і джерелом напруги (струму).

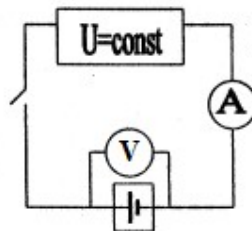


Рис. Л1.6. Потенціостатична схема вимірювань

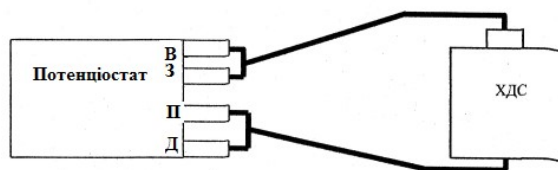
У потенціостатичній схемі розряд здійснюється при постійному заданому значенні напруги $U = \text{const}$. Функцію стабілізації виконує потенціостат. У цьому режимі в процесі розряду елемента зростає його

внутрішній опір і зменшується розрядний струм. Напрямок струму в колі визначається співвідношенням між напругою ХДС та напругою, що задається потенціостатом: при $U_{\text{пот}} > U_p$ іде заряд (при дослідженні акумуляторів), при $U_{\text{пот}} < U_p$ має місце розряд.

2.2.2. Використання потенціостата для випробування ХДС

Потенціостатична схема вимірювань значно спрощується при використанні потенціостата (наприклад, П-5827, П-5848). При цьому ХДС розглядають як двоелектродну електрохімічну комірку. ХДС підключають до потенціостата згідно зі схемою, зображеною на рис. Л1.7.

Особливістю дослідження ХДС за допомогою потенціостата є те, що потенціостат призначений для дослідження трьох – чи чотирьохелектродних електрохімічних комірок, а ХДС, який досліджується, являє собою двоелектродну систему. Тому для проведення випробувань замикають клеми допоміжного електрода і електрода порівняння, а клеми електрода, який досліджується, заземляють. Після цього працюють на потенціостаті звичайними методами. При цьому один з електродів ХДС (наприклад, позитивний) виконує роль досліджуваного електрода, а роль електрода порівняння виконує одночасно допоміжний електрод. Іншими словами, потенціал досліджуваного електрода вимірюється відносно допоміжного електрода, тобто різниця потенціалів дорівнює напрузі ХДС [8].



Позначення на клемах потенціостата: В – електрод, який розглядаємо як досліджуваний; Д – допоміжний електрод; П – електрод порівняння; З – заземлення

Рис. Л1.7. Схема підключення ХДС при використанні потенціостата.

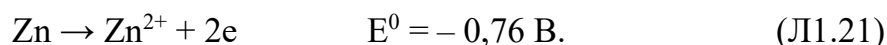
2.3. Будова та струмоутворюючі реакції у марганець–цинкових елементах

2.3.1. Будова марганець–цинкових елементів

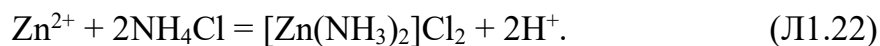
Сучасні марганець – цинкові (МЦ) елементи в залежності від складу електроліту розподіляють на сольові та лужні. Сольові МЦ елементи мають електрохімічну систему Лекланше $\text{Zn} \mid \text{NH}_4\text{Cl} \mid \text{MnO}_2$. В лужних МЦ елементах реалізується система $\text{Zn} \mid \text{KOH} \mid \text{MnO}_2$. Сольові елементи прості у виготовленні, характеризуються відносно невеликою вартістю та надійністю. На відміну від сольових лужні елементи мають високу здатність працювати при низьких температурах і при збільшеній густині струму, мають кращі питомі характеристики. Але їх конструкція більш складна, а технологія виготовлення більш трудомісткі. Існує декілька різновидів конструкції МЦ елементів. Найбільш поширеними є циліндричні елементи. Будова циліндричних елементів наведена на рис. Л1.8–9 [9].

2.3.2. Струмоутворюючі реакції при розряді сольового елемента

Основний компонент електроліту сольового МЦ елемента – хлорид амонію NH_4Cl . Оскільки до складу електроліту входять CaCl_2 та ZnCl_2 , кислотність такого електроліту на початку процесу розряду оцінюється величиною $\text{pH} \approx 5$. У цих умовах цинковий електрод анодно розчиняється за реакцією:



Взаємодія іонів цинку з електролітом дає вторинну реакцію з утворенням переважно хлорид діамін цинку:



У міру витрати електроліту може йти реакція гідролізу хлориду цинку з утворенням малорозчинного оксихлориду цинку:



Після зростання рН електроліту домінує струмоутворюючий процес:



із наступним розкладанням гідроксиду цинку на оксид цинку і воду. За наявності слабкокислої середовища на позитивному електроді розряд перебігає з утворенням добре розчинного хлориду марганцю:



Оскільки у нейтральному, а тим більше у лужному середовищах не існує розчинних сполук марганцю, то при $\text{pH} > 7$ відновлення діоксиду марганцю перебігає у твердій фазі згідно рівняння:



Дифузійні обмеження у твердій фазі є головним чинником зростання поляризації при підвищенні розрядного струму.

2.3.3. Струмоутворюючі реакції при розряді лужного елемента

На відміну від сольових елементів у лужних МЦ елементах використовують поруватий цинковий електрод і лужний (10 – 12 М КОН) електроліт. На першій стадії розряду процес перебігає з утворенням цинкату



який має достатньо високу розчинність (до 2 моль/л) та може частково трансформуватися у іони тетрагідрооксо–цинкату $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Процес на негативному електроді може перебігати також з прямим утворенням тетрагідрооксо – цинкату за реакцією:



В умовах обмеженої кількості електроліту відбувається швидке насичення розчину цинком. Завдяки цьому починає переважати процес прямого окиснення цинку до гідроксиду за реакцією:



Утворений гідроксид цинку $\text{Zn}(\text{OH})_2$ у подальшому розкладається на ZnO і H_2O . За малої густини струму розчинення цинку йде за схемою:



Продукти розряду не утворюють щільних пасивуючих плівок. Досить розвинута поверхня електрода забезпечує малу густину струму навіть при жорстких режимах розряду. Щоб створити умови для переважного перебігу процесу розряду за схемою (Л1.29–30), електроліт зазвичай насичують цинком, додаючи попередньо оксид цинку у кількості 0,5–0,7 моль/л. Розряд позитивного електрода лужного МЦ елемента перебігає за механізмом твердофазного електронне – протонного відновлення діоксиду марганцю, як і у МЦ елементі з сольовим електролітом при $\text{pH} \geq 7$ [9].

3. ВАРІАНТИ ЗАВДАНЬ

Завдання 1. Одержання вольт–амперної характеристики та її похідних параметрів

Розряду підлягають гальванічні елементи різних електрохімічних систем з метою визначення основних та питомих характеристик. Вольт–амперну характеристику ХДС знімають за допомогою електричної схеми, наведеною на рис. Л1.5. Розряд проводять при змінних величинах струмового навантаження. Для зміни струму у потрібному діапазоні зовнішній опір змінюють у межах 0,3–70 Ом. За результатами випробування, будують вольт–амперну криву, на основі якої визначають внутрішній опір ХДС, потужність, та будують криву залежності потужності ХДС від сили розрядного струму.

Дані для побудови вольт–амперної характеристики:

Таблиця Л1.1

Величина струму, мА									
Розрядна напруга, В									

Визначення внутрішнього опору (навести розрахунки).

Визначення потужності ХДС при різних навантаженнях (навести розрахунки).

Побудова залежності потужності від густини струму, (навести криву, що відображає залежність потужності від сили розрядного струму).

Завдання 2. Одержання розрядної характеристики та її похідних параметрів у гальваностатичному режимі

Розряду підлягає новий ХДС такого же типу, як і в завданні 1. При дослідженні використовується схема, що наведена на рис Л1.5. Розряд проводять постійним струмом, підтримуючи його величину за допомогою

змінного зовнішнього опору, роль якого виконують з'єднані послідовно два реостати (один високоомний, а другий низькоомний). Розряд ведуть при силі струму, рекомендованій викладачем. Результати вимірювань заносять у таблицю.

Таблиця Л1.2

Час розряду, хв									
Робоча напруга, В									

Розряд ХДС з номінальною напругою 1,5 В ведуть до кінцевої напруги 0,8 В. Одержані результати використовують для розрахунку ємності, енергії та відповідних питомих (порівняльних) характеристик.

Завдання 3 Одержання розрядної характеристики та її похідних параметрів при розряді ХДС на постійне навантаження

Розряд ведуть на постійний опір, роль якого виконує реостат. Величина зовнішнього опору задається викладачем. Результати вимірювань заносять у таблицю, аналогічну табл. Л1.2. При розряді гальванічного елемента на постійний опір розрядний струм зменшується, що ускладнює розрахунки розрядної ємності. У цьому разі ємність ХДС може бути розрахована згідно рівняння

$$Q_p = \frac{1}{2R} [(U_0 + U_1) \cdot \Delta\tau_1 + (U_1 + U_2) \cdot \Delta\tau_2 + \dots + (U_{k-1} + U_k) \cdot \Delta\tau_k], \quad (\text{Л1.31})$$

де R – зовнішній електричний опір, Ом; U_0, U_1, U_2, \dots – напруга, виміряна через визначені проміжки часу, В; $\Delta\tau_1, \Delta\tau_2$ інтервали часу між замірами напруги, год.; U_k – кінцева напруга, до якої проводять розряд, В. Визначають електричної ємність, середню напругу, електричну енергію ХДС.

Завдання 4. Визначення електричних параметрів ХДС за допомогою потенціостата

При проведенні досліджень з допомогою потенціостата (наприклад, П-5827, П-5848) ХДС розглядають як двоелектродну електрохімічну комірку. ХДС підключають до потенціостата згідно зі схемою, зображеною на рис. Л1.7. Потенціостат переводять в режим „Струм” (гальваностатичний режим поляризації). Підбираючи відповідну сукупність значень на декадних перемикачах „Напруга” та „Множник струму” задають величину постійного струму, який повинен проходити через ХДС. Вимірювання та обробку експериментальних даних проводять аналогічно Завданню 1.

4. ОБРОБКА І ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Результати одержаних розрядних характеристик приводять у вигляді табличних даних та графічного відображення. За графіком визначають середню розрядну напругу. Та проводять розрахунок зарядної ємності. Ємність – кількість електрики, що віддає ХДС до досягнення кінцевої напруги розряду. Якщо розряд ведуть при постійному значенні розрядного струму, то

$$Q = I \cdot \tau \text{ (А} \cdot \text{год)}, \quad (\text{Л1.32})$$

де I – сила струму (заряду, розряду), А;

τ – час (розряду, заряду), год.

Якщо розряд проводять при постійному значенні зовнішнього опору:

$$Q_R = I\tau = \frac{U}{R} \tau = \frac{1}{R} \int_0^{\tau} U d\tau \text{ (А} \cdot \text{год)}. \quad (\text{Л1.33})$$

Ємність електрода пропорційна масі активної речовини і коефіцієнту використання і обернено пропорційна електрохімічному еквіваленту:

$$Q = \frac{M}{k_e} K_{\text{вик}} \text{ (А} \cdot \text{год)}. \quad (\text{Л1.34})$$

Розрядної потужності за формулою:

$$N = I \cdot U_{\text{cp}} \text{ (Вт)}. \quad (\text{Л1.35})$$

Питома ємність ХДС дорівнює відношенню фактичної ємності до маси або об'єму ХДС:

$$Q_m = \frac{Q_{np}}{m} \quad (A \cdot \text{год}/\Gamma), \quad (\text{Л1.36})$$

$$Q_v = \frac{Q_{np}}{V} \quad (A \cdot \text{год}/\text{л}). \quad (\text{Л1.37})$$

Питома енергія ХДС – відношення енергії ХДС, відданої при розряді, до маси або об'єму ХДС:

$$W_m = \frac{W_{np}}{m} \quad (\text{Вт} \cdot \text{год}/\text{кг}), \quad (\text{Л1.38})$$

$$W_v = \frac{W_{np}}{V} \quad (\text{Вт} \cdot \text{год}/\text{л}). \quad (\text{Л1.39})$$

Питома ємність і енергія ХДС пов'язані між собою:

$$W_m = Q_m \cdot U_{cp}, \quad (\text{Л1.40})$$

$$W_v = Q_v \cdot U_{cp}. \quad (\text{Л1.41})$$

У деяких випадках при визначенні експлуатаційних характеристик важливу роль має значення питомої потужності ХДС, тобто потужності яку можна отримати з одиниці маси або об'єму ХДС впродовж певного часу розряду:

$$N_m = \frac{I_{розр} \cdot U_{cp}}{m} \quad (\text{Вт}/\text{кг}), \quad (\text{Л1.42})$$

$$N_v = \frac{I_{розр} \cdot U_{cp}}{V} \quad (\text{Вт}/\text{л}). \quad (\text{Л1.43})$$

Роблять висновки щодо відповідності номінальних характеристик досліджених елементів заявлених виробником та експериментально одержаних. Також вказують можливі причини невідповідностей та похибок.

5. КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДЛЯ ДОПУСКУ ДО ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Які основні типорозміри побутових марганець–цинкових елементів?
2. Які переваги та недоліки марганець–цинкових джерел струму із сольовим і лужним електролітом?
3. Які матеріали використовують для виготовлення електродів марганець–цинкових елементів?
4. Які електродні процеси протікають у марганець–цинкових елементах із сольовим і лужним електролітом?
5. Які особливості конструкцій та технології виготовлення марганець–цинкових елементів?
6. Який механізм розряду марганець–цинкових елементів?
7. Який принцип влаштування та роботи марганець–цинкових елементів?
8. Яка мета використання електролітичного діоксиду марганцю у якості позитивної електродної маси?
9. Яка передумова застосування різних модифікацій діоксиду марганцю для виготовлення позитивного електрода марганець–цинкових елементів?
10. Яка конструкція негативного електрода марганець–цинкових елементів із сольовим і лужним електролітом?

Лабораторна робота 2

ВИПРОБУВАННЯ СВИНЦЕВОГО АКУМУЛЯТОРА

Мета роботи: дослідження залежності питомих характеристик свинцевого акумулятора для різних умов заряду та розряду, визначення питомих характеристик акумулятора.

1. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Хімічними джерелами струму (ХДС) називають пристрої, що дозволяють хімічну енергію відокремлених у просторі окиснювально-відновлюваних процесів перетворювати в електричну енергію. Електрична енергія утворюється при замиканні ХДС на зовнішній опір (навантаження), завдяки взаємодії активних речовин, певний запас яких створюють на електродах при виготовленні ХДС. У залежності від характеру роботи хімічні джерела струму поділяють на первинні та вторинні ХДС. Первинні ХДС (або гальванічні елементи) призначені для одноразового використання активних речовин. У вторинних ХДС (акумуляторах) використовують зворотні електрохімічні системи, у яких активні речовини, використані при розряді, можуть бути регенеровані шляхом заряду від зовнішнього джерела струму [4].

1.1. Основні електричні та експлуатаційні характеристики вторинних ХДС

У вторинних хімічних джерелах струму (акумуляторах) використовують зворотні електрохімічні системи, в яких активні речовини після розряду можуть бути регенеровані при пропусканні через ХДС зарядного струму від зовнішнього джерела струму у напрямку, протилежному напрямку струму при розряді цього пристрою. Такий процес регенерації називають процесом заряду.

1.1.1. Електричні характеристики акумуляторів

Напруга акумулятора при його розряді завжди менша, а при заряді завжди більша НРК на величину спаду напруги на його омичному опорі $R_{ом}$, а також поляризацій позитивного η_+ та негативного η_- електродів при розряді або заряді акумулятору струмом I_p або I_z .

$$U_p = E - [(\eta_+ + \eta_-) + I_p \cdot R_{ом}] = E - I_p \cdot R_{вн}, \quad (Л2.1)$$

$$U_z = E + [(\eta_+ + \eta_-) + I_z \cdot R_{вн}] = E - I_z \cdot R_{вн}, \quad (Л2.2)$$

де $R_{вн}$ – повний (ефективний) внутрішній опір акумулятора; $R_{ом}$ являє собою омичний опір акумулятора.

Ємність акумулятора Q – це кількість електрики (А·год.), яка надається акумулятору при заряді (**зарядна ємність Q_z**), або яка може бути віддана при розряді (**розрядна ємність Q_p**). Ємність, яка гарантується заводом–виробником за нормального режиму роботи акумулятора, називають номінальною ємністю Q_n . У зв'язку з необхідністю урахування саморозряду акумулятора його фактична ємність $Q_{ф}$ звичайно на 10–20 % перевищує Q_n .

Для характеристики ефективності роботи вторинних ХДС використовують величини: **віддача за струмом** та **віддача за енергією**, які визначають відношенням розрядної та зарядної ємностей та розрядної та зарядної енергій у відсотках:

$$\eta_Q = \frac{Q_p}{Q_z} \cdot 100\% \quad \text{та} \quad \eta_W = \frac{W_p}{W_z} \cdot 100\%. \quad (Л2.3)$$

Кислотні свинцеві акумулятори є найбільш поширеними серед вторинних хімічних джерел струму. Вони мають порівняно високу питому потужність, є надійними та відносно дешевими і знаходять різноманітне практичне застосування. Промисловість випускає три основні типи свинцевих

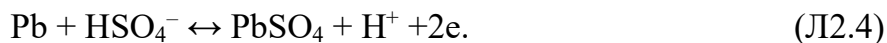
аккумуляторних батарей: стаціонарні, стартерні і тягові. Стаціонарні батареї ємністю від 40 до 5000 А·год застосовують допоміжні джерела енергії там, де недопустимі перерви в подачі струму, для обслуговування телефонних станцій, для підтримування напруги в мережі постійного струму при пікових навантаженнях, у джерелах безперервного живлення комп'ютерів тощо.

Стартерні батареї використовують для запуску двигунів та освітлення транспортних засобів, їх ємність складає 6–215 А·год. Тягові батареї мають ємність від 40 до 1200 А·год. і застосовують для живлення електрокар, електронавантажувачів, рудникових електровозів. Свинцеві батареї також використовують для енергозабезпечення підводних човнів, батискафів, освітлення залізничних вагонів і т. ін. Останнім часом все більшого поширення знаходять мало обслуговувані стартерні батареї, а також безобслуговувані (герметизовані) батареї, призначені для живлення різноманітних побутових електроприладів.

У свинцевому акумуляторі використовують електрохімічну систему, яка у зарядженому стані має вигляд:



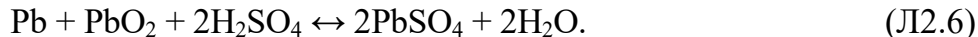
Як позитивний електрод використовують діоксид свинцю, як негативний – губчастий металевий свинець. Електролітом є водний розчин сірчаної кислоти визначеної концентрації ($\rho=1,2\text{--}1,3 \text{ г/см}^3$). Згідно сучасним уявленням на негативному електроді має місце струмоутворюючий процес:



Струмоутворюючий процес на позитивному електроді записують як:



Сумарний процес при функціонуванні акумулятора має вигляд:



При розряді свинцевого акумулятора на обох електродах утворюється сульфат свинцю, при цьому концентрація кислоти зменшується, особливо біля позитивного електрода, через утворення біля нього води (див. Л2.6). Електрорушійна сила, розрахована як різниця потенціалів позитивного та негативного електродів у стані рівноваги, складає:

$$E = 2,401 + \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (\text{Л2.7})$$

Напругу на клеммах акумулятора при його роботі розрізняють на напругу розрядну U_p та напругу зарядну U_z при його заряді, які відрізняються від ЕРС на величину спаду напруги в акумуляторі – $I \cdot R_{\text{вн}}$, де I – задана сила струму розряду або заряду, а $R_{\text{вн}}$ – повний внутрішній опір ХДС, який складається з омичного опору $r_{\text{ом}}$, та так званого опору поляризації $r_{\text{п}}$, $R_{\text{вн}} = r_{\text{ом}} + r_{\text{п}}$. Таким чином, повний внутрішній опір визначає спад напруги в ХДС, пов'язаний як з конструктивними особливостями цього джерела струму, так і з явищами поляризації електродів. При розряді $U_p = E - I \cdot R_{\text{вн}}$, при заряді $U_z = E + I \cdot R_{\text{вн}}$.

Графічне зображення зміни напруги на клеммах акумулятора у часі при його функціонуванні при постійному струмі заряду або розряду називають розрядно–зарядними кривими даного акумулятора, які є основною характеристикою його роботи (рис. Л2.1).

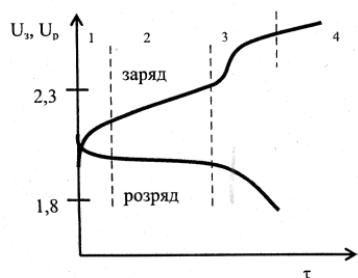


Рис. Л2.1. Розрядно–зарядні криві свинцевого акумулятора

Спад напруги на відрізку 1 розрядної кривої пояснюють різким зменшенням концентрації кислоти у порах активних речовин електродів. Після утворення визначеного градієнту концентрації йде деяке вирівнювання концентрації завдяки дифузії більш концентрованого електроліту з міжелектродного простору (відрізок 2 на розрядній кривій). При закінченні розряду (відрізок 3) кристали PbSO_4 звужують переріз пор активної маси, доставляння електроліту вглиб пор ускладнюється, напруга на клеммах акумулятора різко знижується [6].

При заряді реакції (Л2.4) та (Л2.5–6) на відповідних електродах перебігають у зворотному напрямку. На зарядній кривій мається 4 характерних ділянки. На відрізку 1 зарядна напруга швидко зростає за рахунок зростання концентрації кислоти в порах активної маси. При досягненні визначеного градієнту концентрації кислоти, який залежить від умов перебігу заряду, зріст напруги уповільнюється, так як, кислота, що утворилася в порах, дифундує в міжелектродний простір (відрізок 2 на зарядній кривій). Після перетворення основної маси сульфату свинцю ($U_3=2,3 \text{ В}$) знову реєструється зростання напруги та починається процес виділення водню на негативному електроді (відрізок 3). На позитивному електроді невелика кількість кисню виділяється вже під час заряду (звідси віддача по струму складає 85–90 %). Щоб одержати повну розрядну ємність акумулятору при заряді після підйому напруги додають ще 10–20 % ємності (відрізок 4). Цей «надзаряд» супроводжується значним виділенням газів водню та кисню («кипіння» електроліту). Як уже відзначалось активними речовинами свинцевого акумулятора є губчатий

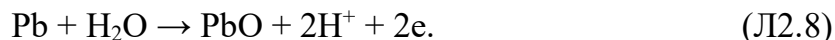
свинець та діоксид свинцю. При виготовленні акумуляторів використовують два методи введення активних речовин в електроди. За першим із них активну речовину PbO_2 отримують шляхом електрохімічного окислення поверхні пластин, виготовлених з металевого свинцю. Отримані таким чином пластини називають «поверхневими».

Другий метод створення активних мас на електродах полягає в тому, що на електропровідний каркас тієї чи іншої конструкції наносять пасту, яка складається із свинцю, оксидів і сульфату свинцю. При наступному формуванні пластин сульфат свинцю, який утворився в результаті хімічної взаємодії вихідних речовин з сірчаною кислотою, перетворюється у активну речовину. У залежності від типу каркасу такі пластини поділяють на решітчасті (намазні або пастовні), коробчаті і панцирні. Більшість акумуляторів збирають із намазних пластин. При їх виготовленні пасту вмазують в комірки профільованих решіток, товщиною 1–7 мм, які відлиті із свинцеве – сурм'яного сплаву.

Найбільш поширені стартери свинцеві акумулятори складаються із таких основних частин: напівблоків негативних та позитивних електродів, міжелементних з'єднань, електроліту, сепараторів, корпусу і кришки. Однойменні пластини з'єднані в напівблоки за допомогою баретки – перемички із $Pb-Sb$ сплаву. Міжелементні з'єднання із цього ж сплаву слугують для з'єднання акумуляторів у батарею. Батарея монтується у моноблоці – загальному корпусі із кислотостійкого матеріалу (ебоніт, поліпропілен і ін.), поділеному внутрішніми перетинками. Як сепаратор використовують мікропористий ебоніт (міпор), мікропористий полівінілхлорид (міпласт), скляну повсть [12].

При експлуатації свинцевих акумуляторів можливі небажані явища, які призводять до зменшення ємності та ресурсу: корозія решіток та опливання активної маси позитивного електрода, саморозряд негативного електрода, сульфатація пластин. Причиною корозії струмопровідних решіток із свинцевих сплавів є термодинамічна нестійкість свинцю в умовах роботи

позитивного електрода: частина свинцю кородує в місцях контакту з PbO_2 і H_2SO_4 . Крім цього, при заряді оголена ділянка решітки може анодно окиснюватись:



У подальшому PbO може вступати в реакцію з H_2SO_4 з утворенням PbSO_4 та з атомарним киснем, який виділяється в кінці заряду



Шкідлива дія цих процесів полягає в тому, що порушується контакт решітки з активною речовиною. Крім цього, утворюваний PbO_2 має більший питомий об'єм чим свинець, що призводить до деформації решітки. Опливання активної маси позитивного електрода полягає у відокремленні від пластин кристалів та зерен PbO_2 із розміром, меншим 0,1 мкм, воно спостерігається на початку та у кінці заряду. Вважають, що основною причиною опливання є утворення при розряді щільного шару PbSO_4 , яке спостерігається при понижених температурах і підвищеній густині струму, а також при збільшенні концентрації H_2SO_4 .

Саморозряд свинцевого акумулятора складає близько 1 % ємності на добу. Основною причиною саморозряду є корозія губчатого свинцю через вплив шкідливих домішок в електроді та електроліті. До цих домішок відносять метали із малою перенапругою виділення водню (Fe , Cu , As , Sb , Pt та ін.), які прискорюють корозію із водневою деполяризацією. Шкідливими також є метали, які можуть утворювати іони змінної валентності (Fe^{2+} і Fe^{3+} та ін.). Швидкість корозії свинцю зростає із підвищенням температури та концентрації H_2SO_4 .

Сульфатація пластин проявляється в утворенні на електродах щільної білої кірки сульфату свинцю, при цьому акумулятор не сприймає заряду.

Причиною сульфатації є рекристалізація PbSO_4 при зберіганні акумулятора в розрядженому стані, тому при зберіганні акумулятори необхідно періодично підзаряджати.

2. МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

2.1. Прилади, обладнання та реактиви

Амперметр постійного струму М–104, М–1104 або аналогічний класу точності 0,2.

Вольтметр М–2015, М–2017, М–2044, М–2051 або аналогічний класу точності 0,2.

Джерело струму В–24М, Б5–46 або інші стабілізовані джерела постійного струму із регульованими напругою і струмом.

Свинцеві акумулятори ємністю 0,2–6,0 А·год.

Ваги аналітичні ВЛР–200.

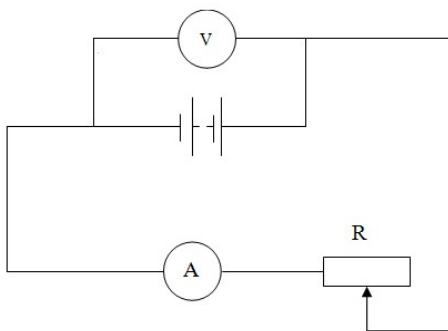
Штангенциркуль.

2.3. Алгоритм виконання роботи

Електричні характеристики свинцевого акумулятора та інші його параметри визначають на основі вольт–амперних та розрядних кривих, які одержують за допомогою вимірювальних схем, зображених на рис. Л2.2–3.

2.2.1. Одержання розрядної кривої

Енергетичні та експлуатаційні характеристики ХДС можна визначити, виконавши вимірювання розрядного струму, розрядної напруги, НРК на установках, принципові електричні схеми яких наведено на рис. Л2.2–3.



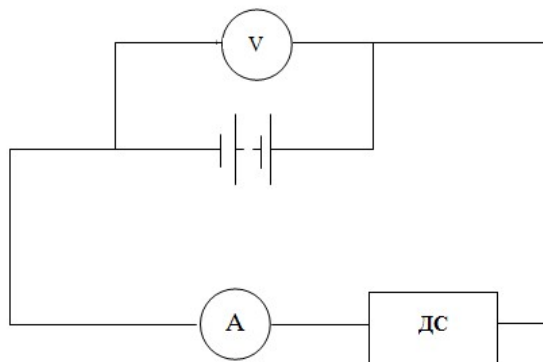
А – амперметр, V – вольтметр, R – реостат

Рис. Л2.2. Вимірювальна схема для проведення розрядних випробувань акумуляторів

Для виконання роботи використовують свинцеві акумулятори, електроди яких виготовлені або з пластинок листового свинцю, або з фрагментів пластин стаціонарних чи стартерних акумуляторів, роз'єднаних за допомогою сепараторів. Перед розрядом виготовленого акумулятору проводять процес заряду, а у разі використання в якості електродів нових пастованих пластин або пластин з листового свинцю або поверхневих пластин, проводять процес формування. В окремих випадках випробування проводять на серійних автомобільних чи інших акумуляторах [8].

2.2.2. Одержання зарядної кривої

Для одержання зарядної кривої свинцевого акумулятора складають електричну схему (рис. Л2.3), в якій до стабілізованого джерела струму підключається досліджуваний акумулятор, для виміру напруги на якому, паралельно вмикається вольтметр, а силу струму в колі контролюють за допомогою амперметра.



А – амперметр, V – вольтметр, ДС – зовнішнє джерело струму

Рис. Л2.3. Вимірювальна схема для зарядних випробувань акумуляторів

3. ВАРІАНТИ ЗАВДАНЬ

Завдання 1. Одержання вольт–амперної характеристики та її похідних параметрів

Розряду і заряду підлягають промислові свинцеві кислотні акумулятори з метою визначення основних та питомих характеристик.

Вольт–амперну характеристику акумулятора знімають за допомогою електричних схем, наведених на рис. Л2.2–3. Розряд проводять при змінних величинах струмового навантаження. Для зміни струму у потрібному діапазоні зовнішній опір змінюють у межах 0,3–70 Ом. За результатами випробування, будують вольт–амперну криву.

Дані для побудови вольт–амперної характеристики заносять у табл. Л2.1:

Таблиця Л2.1

Величина струму, мА									
Розрядна напруга, В									

Визначення потужності акумулятора при різних навантаженнях (навести розрахунки)

Завдання 2. Одержання розрядної характеристики та її похідних параметрів у гальваностатичному режимі

При дослідженні використовується схема, що наведена на рис Л2.2. Розряд проводять постійним струмом, підтримуючи його величину за допомогою змінного зовнішнього опору, роль якого виконують з'єднані послідовно два реостати (один високоомний, а другий низькоомний). Розряд ведуть при силі струму, рекомендованій викладачем. Результати вимірювань заносять у табл. Л2.2.

Таблиця Л2.2

Час розряду, хв									
Робоча напруга, В									

Розряд акумулятора з номінальною напругою 2,4 В/елемент ведуть до кінцевої напруги 1,8 В/елемент. Одержані результати використовують для розрахунку ємності, енергії та відповідних питомих (порівняльних) характеристик.

Завдання 3 Одержання розрядної характеристики та її похідних параметрів при розряді ХДС на постійне навантаження

Розряд ведуть на постійний опір, роль якого виконує реостат. Величина зовнішнього опору задається викладачем. Результати вимірювань заносять у таблицю, аналогічну таблиці Л2.2. Визначають електричної ємність, середню напругу, електричну енергію акумулятора.

Розраховують питомі характеристики та порівнюють одержані величини ємності і віддачі за ємністю із заявленими виробником. Роблять висновки про працездатність досліджуваного акумулятора і можливі джерела похибок у вимірах і обчисленнях.

4. КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДЛЯ ДОПУСКУ ДО ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Які Ви знаєте основні типорозміри і види свинцевих акумуляторів?
2. Які переваги та недоліки свинцевих акумуляторів із електролітом у вигляді розчину сірчаної кислоти?
3. Які матеріали використовують для виготовлення електродів свинцевих акумуляторів?
4. Які електродні процеси протікають у свинцевих акумуляторах при розряді і заряді?
5. Які особливості конструкцій та технології виготовлення свинцевих акумуляторів?
6. Який механізм розряду свинцевих акумуляторів?
7. Який принцип влаштування та роботи свинцевих акумуляторів?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 3

ВИПРОБУВАННЯ НІКЕЛЬ–КАДМІЄВОГО АКУМУЛЯТОРА

Мета роботи: дослідження залежності питомих характеристик нікель–кадмієвого акумулятора для різних умов заряду та розряду, визначення питомих характеристик акумулятора.

1. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Хімічними джерелами струму (ХДС) називають пристрої, що дозволяють хімічну енергію відокремлених у просторі окислювально–відновлюваних процесів перетворювати в електричну енергію. Електрична енергія утворюється при замиканні ХДС на зовнішній опір (навантаження), завдяки взаємодії активних речовин, певний запас яких створюють на електродах при виготовленні ХДС.

У залежності від характеру роботи хімічні джерела струму поділяють на первинні та вторинні ХДС. Первинні ХДС (або гальванічні елементи) призначені для одноразового використання активних речовин. У вторинних ХДС (аккумуляторах) використовують зворотні електрохімічні системи, у яких активні речовини, використані при розряді, можуть бути регенеровані шляхом заряду від зовнішнього джерела струму.

1.1. Основні електричні та експлуатаційні характеристики вторинних ХДС

У вторинних хімічних джерелах струму (аккумуляторах) використовують зворотні електрохімічні системи, в яких активні речовини після розряду можуть бути регенеровані при пропусканні через ХДС зарядного струму від зовнішнього джерела струму у напрямку, протилежному напрямку струму при розряді цього пристрою. Такий процес регенерації називають процесом заряду.

1.1.1. Електричні характеристики акумуляторів

Напруга акумулятора при його розряді завжди менша, а при заряді завжди більша НРК на величину спаду напруги на його омичному опорі $R_{ом}$, а також поляризацій позитивного η_+ та негативного η_- електродів при розряді або заряді акумулятору струмом I_p або I_z .

$$U_p = E - [(\eta_+ + \eta_-) + I_p \cdot R_{ом}] = E - I_p \cdot R_{вн}, \quad (ЛЗ.1)$$

$$U_z = E + [(\eta_+ + \eta_-) + I_z \cdot R_{вн}] = E - I_z \cdot R_{вн}, \quad (ЛЗ.2)$$

де $R_{вн}$ – повний (ефективний) внутрішній опір акумулятора; $R_{ом}$ являє собою омичний опір акумулятора.

Ємність акумулятора Q – це кількість електрики (А·год.), яка надається акумулятору при заряді (**зарядна ємність Q_3**), або яка може бути віддана при розряді (**розрядна ємність Q_p**). Ємність, яка гарантується заводом–виробником при нормальному режимі роботи акумулятора, називають номінальною ємністю Q_n . У зв'язку з необхідністю урахування саморозряду акумулятора його **фактична ємність Q_f** звичайно на 10–20 % перевищує Q_n .

Для характеристики ефективності роботи вторинних ХДС використовують величини: віддача за струмом та віддача за енергією, які визначають відношенням розрядної та зарядної ємностей та розрядної та зарядної енергій у відсотках:

$$\eta_Q = \frac{Q_p}{Q_3} \cdot 100\% \text{ та } \eta_W = \frac{W_p}{W_3} \cdot 100\%. \quad (ЛЗ.3)$$

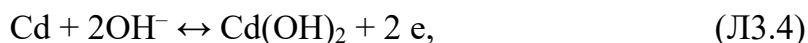
Серед лужних акумуляторів широке застосування знайшли нікель – залізні (НЗ) та нікель – кадмієві (НК) акумулятори. НК – акумулятори у порівнянні із НЗ

аккумуляторами краще працюють при понижених температурах і підвищених струмових навантаженнях, а також мають менший саморозряд [8].

Електрохімічна система НК – аккумулятора в зарядженому стані має вид



Струмоутворюючі процеси на електродах можна виразити рівняннями:



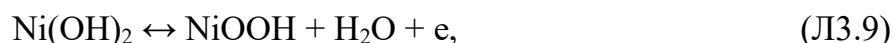
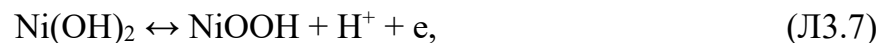
Сумарне рівняння струмоутворюючих процесів записують як:



Напруга розімкненого кола свіжозарядженого аккумулятора складає 1,45 В, а через деякий час знижується до 1,35 В.

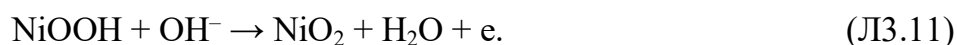
Як електроліт використовують розчини KOH NaOH, концентрація яких залежить від температури експлуатації аккумуляторів ($\rho_{\text{кон}}=1,19\text{--}1,21 \text{ г/см}^3$ для $t^\circ=-15\text{--}+35 \text{ }^\circ\text{C}$). Додатки LiOH до електроліту дещо збільшують термін служби аккумуляторів при температурі від мінус 15 $^\circ\text{C}$ до + 35 $^\circ\text{C}$.

У якості активної речовини негативного електрода використовують дрібнодисперсний кадмій, а позитивного електрода – неповний гідроксид нікелю (III). Оскільки $\text{Ni}(\text{OH})_2$ не електропровідний, його змішують із електропровідною добавкою – графітом тонкого помелу чи пелюстковим нікелем. На позитивних електродах НК – аккумуляторів струмоутворююча реакція перебігає у твердій фазі за участю іонів електроліту на межі поділу фаз. При заряді анодному процесу відповідає рівноважний потенціал, величина якого буде залежати також від активностей NiOOH та $\text{Ni}(\text{OH})_2$.



$$E_+ = E_+^0 + b^0 \lg \frac{a_{\text{NiOOH}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{Ni(OH)}_2} \cdot a_{\text{OH}^-}}. \quad (\text{ЛЗ.10})$$

Неповний гідрат окису нікелю NiOOH (напівпровідник р-типу із дірковою провідністю), який утворюється на поверхні зерен активної маси при заряді, не спотворює кристалічної ґратки Ni(OH)₂. Провідність активної маси швидко зростає в міру її окислення, й зарядний процес може йти безперервно, хоча дифузія протона із глибинних шарів твердої фази перебігає із невеликою швидкістю. За високих швидкостей анодного процесу на поверхні позитивної активної маси утворюються шари адсорбованого кисню β-NiOOH_{адс}, а також може відбуватися побічна реакція:



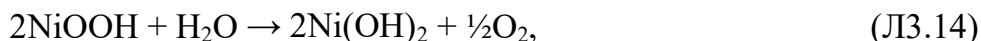
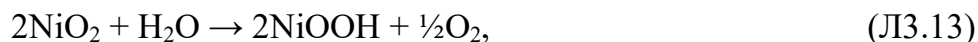
Окрім того, на позитивному електроді при заряді іде побічний процес:



який прискорюється в кінці заряду і призводить до зниження коефіцієнту використання струму. Заряд супроводжується, таким чином, виділенням кисню на позитивних електродах [16].

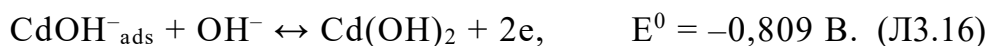
При від'єднанні НК – акумулятора від зарядного пристрою потенціал позитивного електрода, а отже, й $U_{\text{р.к.}}$ зменшується від 1,45 В до 1,35 В. Це

відбувається за рахунок розпаду вищих оксидів нікелю та зниження активності кисню в електроді при реакції окислення води:

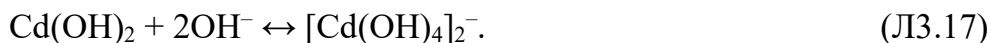


а також внаслідок вирівнювання активностей NiOOH та Ni(OH)_2 при дифузії у твердій фазі.

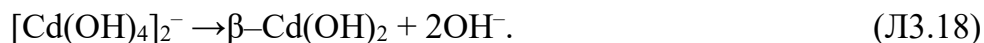
Наведені вище реакції відповідальні за саморозряд позитивних електродів, який може досягати -15% за місяць і збільшуватися приблизно втричі при підвищенні температури від 20°C до 45°C . На негативних електродах НК – акумуляторів струмоутворююча реакція перебігає в декілька стадій. На першій стадії розряду відбувається окислення кадмію до гідроксиду, причому цьому передують утворення адсорбційного гідрокомплексу:



Поряд із стійкою β -модифікацією утворюється нестійка модифікація α - Cd(OH)_2 , яка, мабуть, визначає швидкість розчинення гідроксиду з утворенням кадматного комплексу:



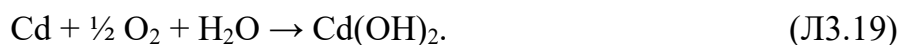
Розчинність гідроксокадмату калію відносно невелика і складає $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, однак фактична концентрація значно вища через пересичення приелектродного шару. У результаті відбувається розпад кадмат-іона за реакцією:



Осад гідроксиду не компактний, через це пасивацію кадмієвого електрода пов'язують з гальмуванням переносу OH^- іонів через $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$. Пасивація кадмію підсилюється у міру росту розрядного струму та зниження температури. Область активного розчинення кадмієвої губки також сильно залежить від конструкції та технології виготовлення негативних електродів.

При заряді первинною є реакція відновлення тетрагідроксокадмат-іона до кадмію, зменшення концентрації якого безперервно компенсується розчиненням гідроксиду кадмію. Перенапруга електродної реакції невелика. Оскільки перенапруга водню на кадмії значна, а рівноважний потенціал водневого електрода більш електронегативний, чим рівноважний потенціал кадмієвого електрода, заряд перебігає ефективно із 100 % виходом за струмом. Тільки після надання електрода близько 80 % зарядної ємності починається побічна реакція виділення водню [8].

Так як потенціал кадмію більш позитивний, ніж рівноважний потенціал водневого електрода, довільне окиснення чистого кадмію у знекисненому розчині лугу термодинамічне неможливе. Електроліт реального акумулятора містить розчинений кисень, через це саморозряд кадмієвого електрода перебігає за реакцією:



Однак швидкість цього процесу мала через низьку розчинність кисню у концентрованому розчині KOH . Нікель–кадмієві акумулятори відрізняються від інших типів акумуляторів великою різноманітністю конструкцій. Залежно від функціонально–конструктивних особливостей ці акумулятори поділяють на ламельні та безламельні, а також на закриті та герметичні. За формою корпусу розрізняють акумулятори призматичні, дискові та циліндричні.

Ламельні НК-акумулятори, активні речовини яких містяться у плоских перфорованих сталевих ламелях, мають більший ресурс (вище 1000 циклів), високу механічну міцність, але невисоку питому енергію (20 – 30 Вт·год/кг) та високий внутрішній опір, що обумовлене ламельною конструкцією електродів.

У безламельних акумуляторах використовують електроди декількох конструкцій: металокерамічні, фольгові, вальцьовані, пресовані, намазані. Такі акумулятори мають більш високі електричні характеристики. Широке розповсюдження одержали акумулятори з металокерамічними електродами. Застосування металокерамічної основи із карбонільного нікелю, у яку хімічним шляхом вноситься активна маса, дозволяє значно розвивати електродну поверхню, покращує контакт активної речовини із струмопідводом, підвищує питомі характеристики. Це розширює межі зарядно–розрядного струму в бік форсованих режимів, покращує роботу акумуляторів при понижених температурах [8].

Недоліком безламельних акумуляторів є їх висока вартість, яка пов'язана із трудомісткістю технології, так і з дефіцитністю нікелю та кадмію, витратні коефіцієнти яких вельми високі. Використання безламельних електродів призвело до створення герметичних НК–акумуляторів (НКГ), які мають найкращі електричні та експлуатаційні характеристики. Герметичні акумулятори більш зручні в експлуатації – вони не вимагають контролю рівня та складу електроліту, можуть працювати в будь-якому положенні, не виділяють електроліт та газу, працездатні в умовах вакууму. Вони характеризуються тривалим терміном служби та високим рівнем надійності.

Джерелом тиску, який здатний повністю зруйнувати герметичний НК – акумулятор є кисень, який утворюється на позитивному електроді на стадії заряду. Утворення водню при заряді кадмієвого електрода не відбувається, оскільки негативна активна маса знаходиться у надлишку по відношенню до активної маси позитивного електрода. Основна умова герметизації полягає у здійсненні замкнутого кисневого циклу, при якому весь газоподібний кисень адсорбується на

поверхні кадмієвого електрода і електрохімічне відновлюється до OH^- за реакцією:



Ефективний доступ кисню до кадмієвого електрода забезпечується мінімальною міжелектродною відстанню, застосуванням газопроникних сепараторів, а також зниженням до певних меж об'єму електроліту. Швидкість анодного утворення кисню не повинна перевищувати швидкості його катодної іонізації. Сталевий корпус герметичного акумулятора здатний витримати тимчасове підвищення тиску внаслідок перевищення зарядного струму чи зниження температури [16].

У призматичних НКГ – акумуляторах використовують достатньо товсті електродні пластини ($\delta=1$ мм). Для циліндричних фольгових НКГ – акумуляторів характерні тонкі еластичні електроди, які мають фольговий каркас. Позитивні електроди є металокерамічні, негативні пресовані. Електроди розділені тонким мікропористим сепаратором, туго скручують у рулон та щільно вставляють у циліндричний сталевий корпус.

Безламельні НКГ – акумулятори допускають форсований розряд, їх ресурс у залежності від режиму експлуатації може сягати 3000 циклів, вони зручні в експлуатації і не вимагають спеціального догляду, їх питома енергія сягає 40 Вт·год/кг.

2. МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

2.1. Прилади, обладнання та реактиви

Амперметр постійного струму М–104, М–1104 або аналогічний класу точності 0,2.

Вольтметр М–2015, М–2017, М–2044, М–2051 або аналогічний класу точності 0,2.

Джерело струму В–24М, Б5–46 або інші стабілізовані джерела постійного струму із регульованими напругою і струмом.

Нікель–кадмієві акумулятори ємністю 0,2 – 6 А·год.

Ваги аналітичні ВЛР–200.

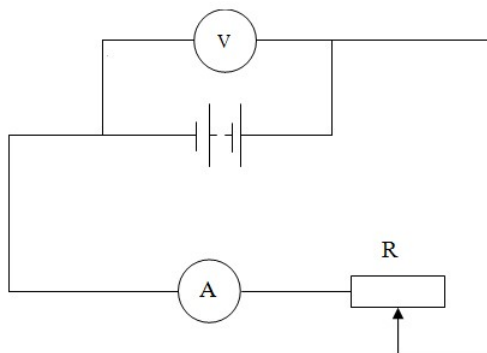
Штангенциркуль.

2.2. Алгоритм виконання роботи

Електричні характеристики нікель–кадмієвого акумулятора та інші його параметри визначають на основі вольт–амперних та розрядних кривих, які одержують за допомогою вимірювальних схем, зображених на рис. ЛЗ.1–2.

2.2.1. Одержання розрядної кривої

Енергетичні та експлуатаційні характеристики ХДС можна визначити, виконавши вимірювання розрядного струму, розрядної напруги, НРК на установках, принципові електричні схеми яких наведено на рис. ЛЗ.1–2.



А – амперметр, V – вольтметр, R – реостат

Рис. ЛЗ.1. Вимірювальна схема для проведення розрядних випробувань акумуляторів

Для виконання роботи використовують серійні ламельні акумулятори НК–10, безламельні герметичні акумулятори: призматичні НКГ–8 чи НКГ–10 та циліндричні НКГЦ–4, а також макет НК–акумулятора із металокерамічними електродами. Макет являє собою триелектродний пакет, у якому позитивний електрод розміщується посередині та відділено сепаратором від двох негативних електродів, які з'єднані між собою провідником. Пакет має позитивний і негативний струмовідводи і занурений у стакан з електролітом.

Перед початком роботи здійснюють зовнішній огляд акумулятора чи макета. Якщо борни та гайки акумуляторів покриті шаром карбонату, то його видаляють ватним тампоном, змоченим у 3 % борній кислоті. Електроліт повинен повністю покривати електродні пластини акумуляторів. Акумулятори зважують на технічних вагах та вимірюють їх габаритні розміри.

Розрядно–зарядні випробування акумуляторів здійснюють за допомогою схеми, наведеної у вступній частині. Розрядні випробування можна здійснювати також за допомогою схеми, яка складається із послідовно з'єднаних акумулятора, реостата та амперметра. Напругу контролюють за допомогою вольтметра, увімкненого паралельно акумулятору. У ході заряду і розряду криві «напруга – час» реєструють за допомогою самописного вольтметра або будують графічно, реєструючи величину напруги у визначені проміжки часу, (через 5 – 10 хвилин).

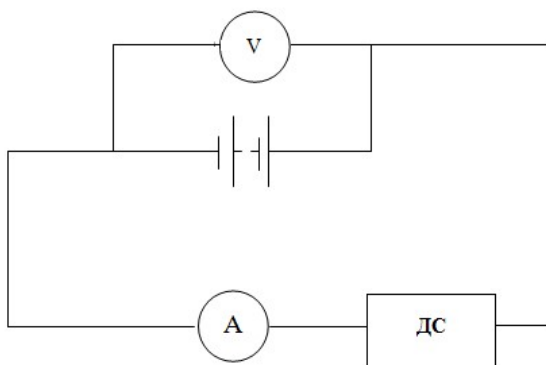
Заряд НК–акумуляторів ламельної конструкції здійснюють струмом $0,25Q_{\text{ном}}$ впродовж 6 годин. Для прискорення роботи можна використати форсований режим заряду: струмом $0,5Q_{\text{ном}}$ впродовж 2 годин і потім струмом $0,2Q_{\text{ном}}$ впродовж 2 годин. Заряд герметичних НКГ – здійснюють струмом не вище $0,1 Q_{\text{ном}}$ надаючи йому 120–130 % номінальної ємності. В окремих випадках допускають прискорений режим заряду: спочатку акумулятору надають 80 % ємності струмом до $0,5Q_{\text{ном}}$, а потім надають 40 % ємності струмом $0,1Q_{\text{ном}}$. Режими розряду акумуляторів наведені нижче у відповідних завданнях і задаються викладачем.

При випробуванні пакета НК–акумулятора поряд із зарядно–розрядними кривими реєструють зміну величини потенціалів позитивного і

негативного електродів у залежності від ступеня їх заряду – розряду. Вимірювання потенціалів електродів здійснюють за допомогою високоомного електронного вольтметра, по відношенню до ртутно–окисного електрода порівняння [8].

2.2.2. Одержання зарядної кривої

Для одержання зарядної кривої свинцевого акумулятора складають електричну схему (рис. ЛЗ.2), в якій до стабілізованого джерела струму підключається досліджуваний акумулятор, для виміру напруги на якому, паралельно вмикається вольтметр, а силу струму в колі контролюють за допомогою амперметра.



А – амперметр, V – вольтметр, ДС – зовнішнє джерело струму

Рис. ЛЗ.2. Вимірювальна схема для зарядних випробувань акумуляторів

3. ВАРІАНТИ ЗАВДАНЬ

Завдання 1. Визначити електричні характеристики ламельного НК – акумулятора

Знімають розрядно–зарядні криві для досліджуваного акумулятора, наприклад НК–10. Розряд проводять струмом $0,25 Q_{\text{ном}}$ до кінцевої напруги 0,8 В, заряджають акумулятор струмом $0,25 Q_{\text{ном}}$ надаючи акумулятору $120 \% Q_{\text{ном}}$. Будують розрядно–зарядні криві та за їх даними розраховують фактичну ємність акумулятора, віддачу за ємністю, за енергією та питому енергію при розряді.

Завдання 2. Визначити вплив струмового навантаження на електричні характеристики НК – акумулятора

Знімають розрядні криві ламельного чи герметичного НК – акумулятора (НКГ–8 чи НКГЦ–4) при двох режимах розряду, наприклад: $I_p = 0,2Q_{\text{ном}}$ та $I_p = 0,5Q_{\text{ном}}$ чи за вказівкою викладача. Розряд ведуть до $U_p = 0,8 \text{ В}$. Заряд акумуляторів перед початком лабораторних занять здійснює навчально–допоміжний персонал та надає студентам дані для побудови зарядної кривої.

Будують розрядно–зарядні криві, розраховують фактичну ємність акумуляторів, віддачу за ємністю, за енергією та питому енергію для обох випадків, роблять висновок про вплив величини струму розряду на розраховані характеристики.

Завдання 3. Визначити електричні характеристики макета безламельного НК–акумулятора та установити характер залежності потенціалів позитивного та негативного електродів від ступеня їх заряду та розряду

Знімають зарядну та розрядну криві на макеті НК– акумулятора, реєструючи значення показань вольтметра і амперметра через кожні 5–15 хв. Вимірюють напругу на затискачах макета за допомогою вольтметра та потенціали позитивного та негативного електродів за допомогою

високоомного електронного вольтметра відносно ртутно–окисного електрода порівняння. Величину зарядного та розрядного струму задає викладач. Заряд макету припиняють тоді, коли напруга на затискачах макета досягне 1,8 В, а розряд – коли напруга буде становити 1,0 В.

Будують криві залежності потенціалів негативного та позитивного електродів від тривалості заряду–розряду, зарядно–розрядні криві та за їх даними розраховують ємність та енергію макета, віддачу за ємністю та енергією, питому енергію при розряді.

4. КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДЛЯ ДОПУСКУ ДО ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Які Ви знаєте основні типорозміри і види нікель–кадмієвих акумуляторів?
2. Які переваги та недоліки нікель–кадмієвих акумуляторів із електролітом у вигляді розчину лугу?
3. Які матеріали використовують для виготовлення електродів нікель–кадмієвих акумуляторів?
4. Які електродні процеси протікають у нікель–кадмієвих акумуляторах при розряді і заряді?
5. Які особливості конструкцій та технології виготовлення нікель–кадмієвих акумуляторів?
6. Який механізм розряду негативних і позитивних електродів нікель–кадмієвих акумуляторів?
7. Який принцип влаштування та роботи нікель–кадмієвих акумуляторів?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 4

ВИПРОБУВАННЯ ЛІТІЙ–ЙОННИХ ТА НІКЕЛЬ– МЕТАЛГІДРИДНИХ АКУМУЛЯТОРІВ

Мета роботи: дослідження залежності характеристик літій–йонних акумуляторів від умов заряду та розряду, визначення питомих характеристик.

1. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

На сьогоднішній день можна розглядати три основних типи літєвих акумуляторів: акумулятори із металічним літєвим електродом та рідким електролітом; літій–йонні акумулятори, що працюють за принципом переносу йонів літію із одного електрода на інший та літій–полімерні акумулятори.

Літій–йонний акумулятор (Li-ion) – вторинне джерело струму, яке широко поширене в сучасній побутовій електронній техніці. В даний час це найпопулярніший тип акумуляторів у таких пристроях як мобільні телефони, ноутбуки, електромобілі, цифрові фотоапарати. Перший літій–йонний акумулятор було розроблено ще в 1940 р., але промисловий випуск було налагоджено лише у 1991 р. корпорацією Sony. Вони вважаються одними з найбільш перспективних джерел автономного живлення, при цьому залишаючись одними з найбільш дорогих. Літій–йонні акумулятори мають високу енергетичну густину (приблизно 100 Вт·год/кг) забезпечуючи 300–500 циклів заряду–розряд. Для цих акумуляторів характерна низька швидкість саморозряду та абсолютна відсутність «ефекту пам'яті». Головними недоліками, перш за все, є висока вартість та необхідність їх зберігання в зарядженому стані, а також, висока залежність електричної ємності акумулятора від температури.

Принцип роботи літій–йонних вторинних джерел струму базується на тому, що при розряді відбувається анодна деінтеркаляція йонів літію на негативному електроді та їх катодна інтеркаляція у кристалічну решітку матеріалу позитивного електрода [5].

Літій є найбільш легким елементом із дуже негативним електрохімічним потенціалом. Завдяки цьому літій характеризується найвищою питомою електричною енергією. Вторинні джерела струму на основі літію мають високу розрядну напругу та значну ємність. Через високу хімічну активність літію можливе використання лише апротонних електролітів.

Негативний електрод.

Очевидно, що найкращим матеріалом для виготовлення літієвого акумулятора є металевий літій. На жаль, поєднання високої активності цього металу із особливими властивостями пасивної плівки, що формується на його поверхні, породжують поки що нерозв'язану проблему ефективного циклування металевого літію. При заряді, тобто при катодному осадженні літію виникають ускладнення – утворюється свіжа дуже активна поверхня, на якій наростає пасивна плівка. Оскільки літій осаджується у вигляді дендритів, то, у багатьох випадках, в зарядно–розрядних циклах плівка повністю охоплює окремі мікрочастинки літію, унеможливаючи їхній електронний контакт із основою. Таке явище отримало назву «інтеркапсулювання». Інтеркапсулювання призводить до того, що при кожному заряді частина літію випадає із подальшої роботи акумулятора.

Спроби вирішити проблему зворотного циклування літію можливо умовно розділити на три основні напрямки. Перший – пошук розчинників та електролітів, які при циклуванні дозволяють отримувати компактні осади літію зі 100 % виходом за струмом. Другий напрям досліджень, так або інакше, пов'язаний із спробою створення захисного шару з особливими властивостями на межі літій – електроліт. Захищаючи літій від корозії, такий шар не повинен перешкоджати утворенню високоякісного осаду металу на своїй внутрішній межі (тобто на поверхні металу). Цікаві результати у цій області досліджень отримані, наприклад, при нанесенні на поверхню електрода полімерних покриттів, що перешкоджають безпосередньому контакту літію з електролітом та поліпшують якість осаду на межі Li / полімер [6].

Очевидно, що найбільш продуктивним й перспективним шляхом вирішення проблеми циклування літію виявився третій напрям вирішення проблеми циклування – використання замість чистого металу літійвмісних матеріалів, здатних до його зворотної електрохімічної абсорбції і десорбції в ході зарядно–розрядних циклів. Знаходження літію всередині матеріалу матриці перешкоджає його взаємодії з компонентами електроліту. Поряд із високою мірою зворотності процесу інтеркаляції, ефективні матриці повинні забезпечувати достатню швидкість інтеркалювання та деінтеркалювання літію, мати високу ємність абсорбції. При цьому небажане підвищення інтенсивності взаємодії літію із матеріалом електрода, що знижує активність літію та, отже, підвищує значення рівноважного (за іонами літію) потенціалу електрода. До очевидних недоліків заміни чистого літію літійвмісним матеріалом відноситься підвищення маси електрода, а, як результат, зниження його теоретичної питомої енергії і потужності.

До найбільш застосовуваних матеріалів (середовища інтеркаляції літію) відносять: металеві та неметалеві електроди; речовини, які здатні створювати з літієм інтерметалідні сполуки (до найбільш перспективних, із точки зору можливого використання їх літієвих сплавів в ХДС, в різний час були віднесені такі матеріали, як Si, Sn, Sb, Al, Ge, Pb, Bi, Sb, Zn, Cd); графітізовані вуглецеві матеріали із шаруватою структурою. В даний час, такі матеріали в переважній більшості використовують у промисловому виробництві літій–йонних акумуляторів та як і раніше продовжують удосконалюватися науковим співтовариством.

Позитивний електрод.

Придатність та можливість використання матеріалу в якості катоду літій–йонного акумулятора обмежено рядом вимог:

а) матеріал повинен містити елемент, здатний зворотно окиснюватися у вихідній позиції, при цьому вихідна структура при деінтеркаляції літію не повинна руйнуватися;

б) матеріал на всіх стадіях заряду – розряду повинен мати досить високу електронну й літій-йонну провідність; менша з них буде лімітувати кінетику переносу літію із глибини зерна твердої фази на поверхню контакту з електролітом і назад, а значить – і густину струму;

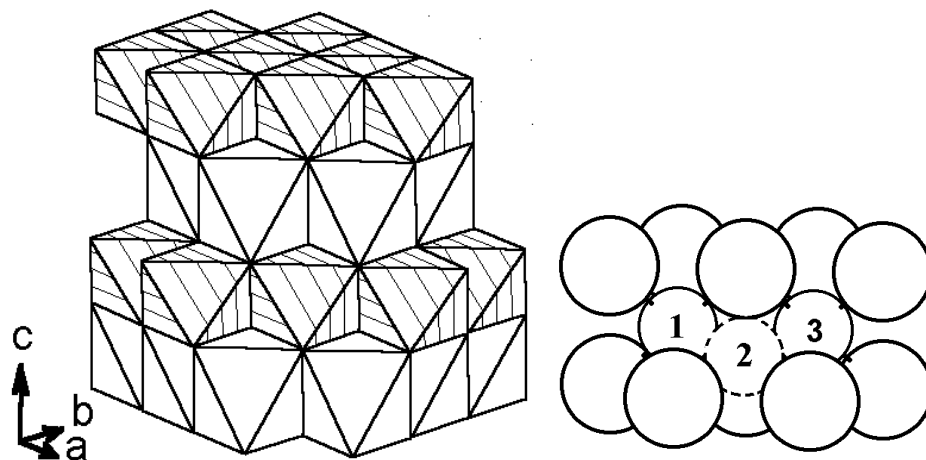
в) бажаний малий розмір частинок твердої фази;

г) зміни розмірів частинок при деінтеркаляції та інтеркаляції літію повинні бути невеликими, інакше в електродній масі можуть виникнути механічні напруження, що призводить до розтріскування й порушення контакту;

д) електродний потенціал окисно – відновної системи, має становити 3,0–4,5 В щодо літію; менші значення не забезпечують високої питомої енергії й потужності, а більші не дозволяють заряджати акумулятор без розкладання електроліту;

За структурою катодні матеріали поділяють на дві групи:

– шаруваті матеріали (LiCoO_2 , $\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, LiNiO_2).



зліва – поліедричне зображення (кобальт в заштрихованих октаедрах, літій в білих), справа – шаростержневе зображення одного літійового шару (1 і 3 – нормальні позиції літію, 2 – міжвузлова позиція тетраедра на дорозі з позиції 1 в позицію 3).

Рис. Л4.1. Кристалічна структура LiCoO_2

– матеріали із каркасною структурою (LiMn_2O_4 , LiFePO_4).

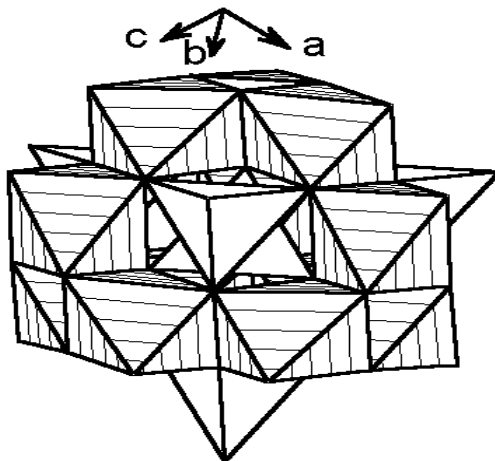


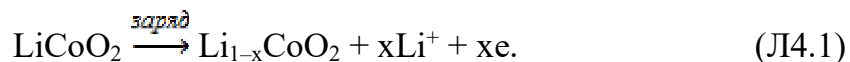
Рис. Л4.2. Кристалічна структура LiMn_2O_4

Електродні процеси.

Розглянемо електродні процеси, що протікають у літій-йонному акумуляторі, електрохімічна система якого у зарядженому стані може бути записана як:



Позитивний електрод:



Негативний електрод:



Сумарний процес:



Електрохімічні характеристики.

Напругу на клеммах акумулятора при його роботі розрізняють на напругу розряду U_p та напругу заряду U_z при його заряді, які відрізняються від ЕРС на величину спаду напруги в акумуляторі – $I \cdot R_{вн}$, де I – задана сила струму розряду або заряду, а $R_{вн}$ – повний внутрішній опір ХДС, який складається з омичного опору $r_{ом}$, та так званого опору поляризації $r_{п}$, $R_{вн} = r_{ом} + r_{п}$.

Таким чином, повний внутрішній опір визначає спад напруги в ХДС, який пов'язаний з конструктивними особливостями самого джерела струму та явищами поляризації електродів. При розряді $U_p = E - IR_{вн}$, при заряді $U_z = E + IR_{вн}$. Типові зарядно – розрядні криві літій – йонних акумуляторів зображено на рис. Л4. 3–4.

Технічні параметри літій – йонних акумуляторів різних виробників досить близькі, їх можна представити наступними узагальненими показниками:

Напруга розряду, В	3,5 – 3,7
Ресурс, цикл.....	500 – 1000
Питома енергія: Вт·год	100 – 150
Саморозряд, % за рік	6 – 10
Діапазон робочих температур, °С.....	мінус 20 – +60
Максимальний нормований струм розряду.....	2Q

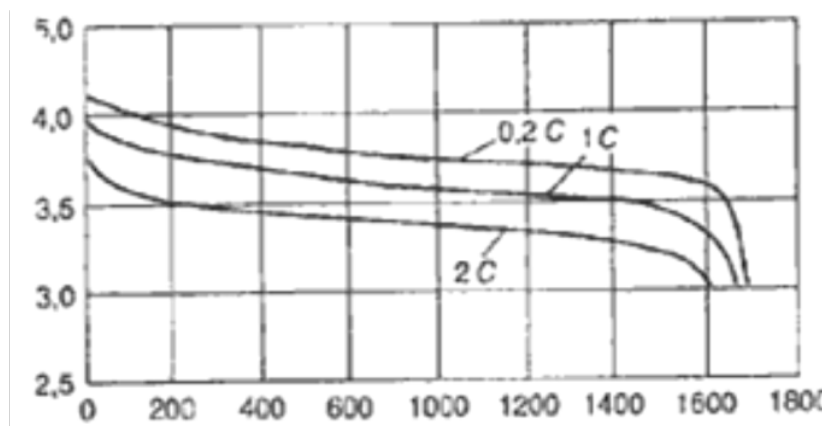


Рис. Л4.3. Типові розрядні криві літій – йонних акумуляторів

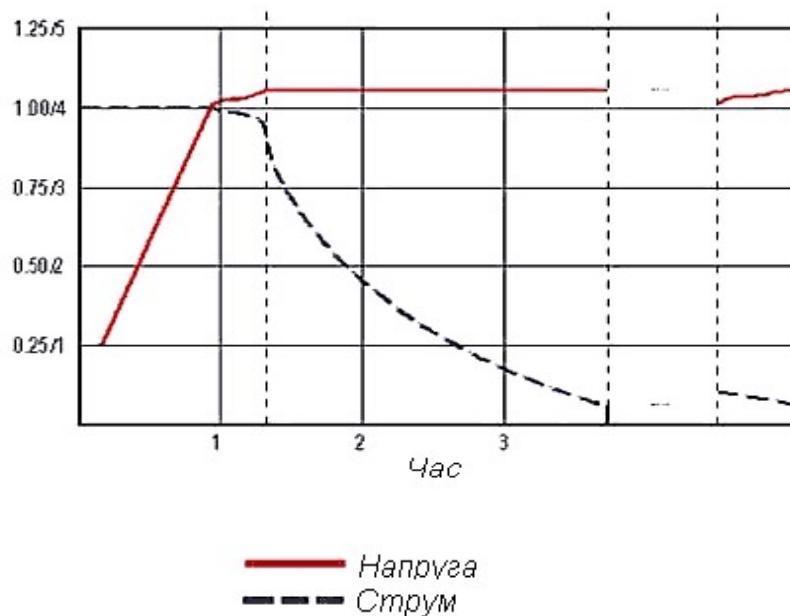


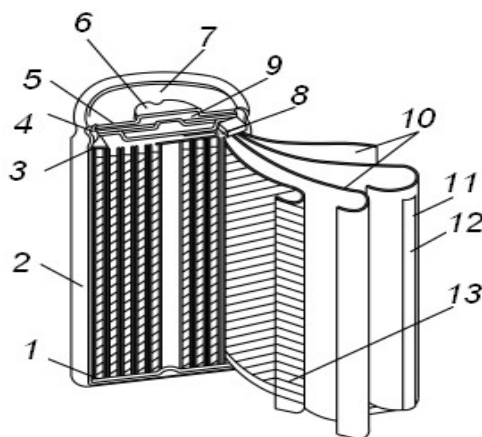
Рис. Л4.4. Типова зарядна крива літій-йонних акумуляторів

Якщо процес розряду літій-йонних акумуляторів проводиться за класичним механізмом, то заряд здійснюється по складному графіку (рис. Л4.4). Спочатку проводиться заряд при постійному нормованому струмі $0,2-1Q$ до досягнення заданого значення зарядної напруги (для літій-йонних акумуляторів це значення переважно становить 4,2 В); при цьому акумулятор отримує 70–80% номінальної ємності. Далі процес заряду продовжується при постійній напрузі, сила струму у цьому випадку зменшується в часі. Стабілізація напруги необхідна, оскільки при зростанні напруги можливе протікання побічних процесів розкладання електроліту з виділенням газів, внаслідок чого акумулятор може вийти з ладу. Перша фаза заряду може тривати близько 40 хвилин (залежно від струму розряду), друга фаза – більше 2 годин. Усі літій-йонні акумулятори обладнані вбудованою досить складною системою електричного захисту від перезаряду, перерозряду, переплюсування, замикань накоротко (підвищення струму вище заданого), перегріву та інше [18].

Особливості конструкції та технології.

Літій-йонні акумулятори в залежності від необхідної потужності існують двох типів конструкції – рулонної та бобінної. Від’ємні електроди літійового акумулятора виготовляють шляхом намазування або напресовування активної маси, яка складається із вуглецевого та зв’язуючого матеріалів, найчастіше із яких застосовують полівініліденфторид, розчинений в N-метилпіролідоні. У деяких випадках, до складу активної маси від’ємного електрода вводять добавки сажі, призначення яких полягає не у збільшенні електропровідності, а у покращенні пластичних властивостей активної маси та підвищенні буферної ємності електрода по відношенню до електроліту.

Позитивні електроди літій-йонних акумуляторів виготовляють напресовуванням, намазуванням або іншим способом нанесення активної маси на струмопідводи із сіток, решіток, суцільних або пористих пластин. Активна маса позитивних електродів представляє собою суміш активної речовини, електропровідної добавки та зв’язуючого матеріалу. У якості електропровідних добавок використовують винятково вуглецеві матеріали: сажа, графіт, вуглецеві волокна та інше. Зв’язуючим матеріалом у більшості випадків є фторовані полімери. Вміст кожної добавки у активній масі коливається у межах 3–15 %.



1, 3 – теплоізоляційні шари; 2 – корпус; 4 – прокладка; 5 – запобіжник; 6 – позитивний вивід; 7 – клапан скиду тиску; 8 – струмознімач катоду; 9 – антывибуховий клапан; 10 – сепаратори; 11 – негативний електрод; 12 – струмознімач аноду; 13 – позитивний електрод.

Рис. Л4.5. Будова літій-йонного акумулятора пальчикового типу

Різнойменні електроди в літєвих та літій-йонних акумуляторах розділяють сепаратором із пористого поліпропілену. Конструкція літій-йонних та інших літєвих акумуляторів відрізняється абсолютною герметичністю. Вимога абсолютної герметичності визначається як неприпустимістю витікання рідкого електроліту, так і потрапляння в акумулятор кисню і парів води з повітря; оскільки, кисень і пари води взаємодіють з матеріалами електродів та електроліту і повністю виводять акумулятор з ладу [18].

2. МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

2.1. Прилади, обладнання та реактиви

Амперметр постійного струму М–104, М–1104 або аналогічний класу точності 0,2.

Вольтметр М–2015, М–2017, М–2044, М–2051 або аналогічний класу точності 0,2.

Джерело струму В–24М, Б5–46 або інші стабілізовані джерела постійного струму із регульованими напругою і струмом.

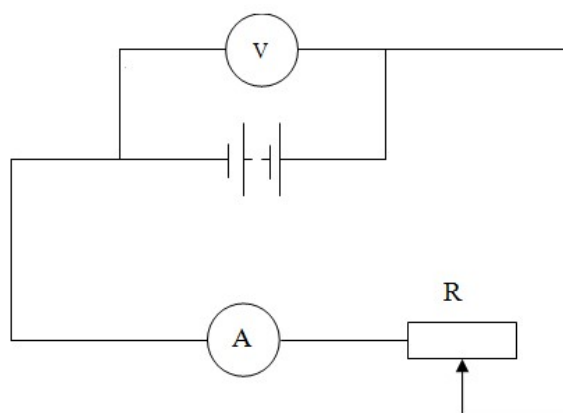
Акумулятор літій йонний та нікель–металгідридний ємністю 200–1000 мА·год.

Ваги аналітичні ВЛР–200.

2.2. Алгоритм виконання роботи

2.2.1. Одержання розрядної кривої

Для одержання зарядної кривої складають електричну схему для розряду акумулятора:



А – амперметр, V – вольтметр, R – реостат

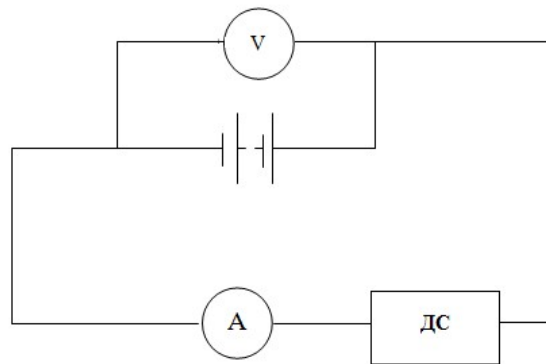
Рис. Л4.6. Вимірювальна схема для проведення розрядних випробувань акумуляторів

Для проведення розрядних випробувань використовується літій – йонний акумулятор пальчикового типу. Якщо акумулятор розряджений, його необхідно попередньо зарядити. Розряд проводять одним із заданих струмів: 0,5Q, 1Q, 2Q.

Про завершення процесу розряду можна судити по різкому падінню величини напруги. Літій-йонні акумулятори дуже чутливі до глибокого розряду.

2.2.2. Одержання зарядної кривої

Для одержання зарядної кривої літій-йонного акумулятора складають електричну схему (рис. Л4.7), у якій до стабілізованого джерела струму підключається досліджуваний акумулятор, для вимірювання напруги на якому, паралельно вмикається вольтметр, а силу струму в колі контролюють за допомогою амперметра.



А – амперметр, V – вольтметр, ДС – зовнішнє джерело струму.

Рис. Л4.7. Вимірювальна схема для зарядних випробувань акумуляторів

У лабораторних умовах не вдається в точності відтворити двоступінчатий механізм роботи зарядного пристрою, тому методика заряду літій-йонного акумулятора буде дещо відрізнятися від рекомендованої виробником. Спочатку проводиться заряд акумулятора при постійному нормованому значенні сили струму (0,2Q–1,0Q) до величини напруги на акумуляторі – 4,2 В. Далі встановлюється на джерелі струму стала напруга 4,2 В (напруга акумулятора при цьому падає на 0,1–0,3 В, сила струму в колі також різко зменшується), і проводиться заряд при сталій величині напруги в колі; сила струму при цьому весь час падає, а напруга на акумуляторі повільно зростає. Тобто друга фаза заряду не супроводжується стабілізацією напруги акумулятора, але вона

забезпечує безпеку заряду акумулятора. Коли сила струму досягає значення близького до 3% від номінального струму заряду процес заряду літій – йонного акумулятора може вважатися закінченим.

3. ВАРІАНТИ ЗАВДАНЬ

Завдання 1. Визначення електричних характеристик літій–йонного акумулятора.

Для досліджуваного акумулятора знімають розрядно – зарядні криві. Розряд проводять струмом $1Q_{\text{ном}}$, заряджають акумулятор струмом $0,7Q_{\text{ном}}$ за методикою наведеною вище. Будують зарядно–розрядні криві за якими розраховують фактичну ємність акумулятора, віддачі за ємністю та енергією, питому енергію при розряді.

Завдання 2. Визначення впливу струмового навантаження на електричні характеристики літій–йонного акумулятора.

Знімають розрядні криві при двох режимах розряду, наприклад $1Q$ та $2Q$, чи за вказівкою викладача. Заряд акумуляторів перед початком лабораторних занять здійснює навчально–допоміжний персонал. За отриманими даними будують розрядно–зарядні криві, розраховують фактичну ємність акумуляторів, віддачу за ємністю і енергією, питому енергію для двох випадків, роблять висновок про вплив величини струму розряду на розраховані характеристики [8].

4. КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДЛЯ ДОПУСКУ ДО ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Який принцип роботи літій–йонних вторинних джерел струму?
2. Які переваги та недоліки літій–йонних вторинних джерел струму?
3. Які матеріали використовують для виготовлення електродів літієвого акумулятора: негативного та позитивного?
4. Які електродні процеси протікають у літій–йонному акумуляторі?
5. Які особливості конструкцій та технології виготовлення літій–йонних акумуляторів?
6. Який механізм розряду літій – йонних акумуляторів?
7. Який принцип влаштування та роботи нікель – металгідридних акумуляторів?
8. Які електродні процеси протікають у нікель – металгідридному акумуляторі?
9. Яка мета використання водневоадсорбуючих сплавів?
10. Яка передумова застосування різних модифікацій Ni(OH)_2 для виготовлення позитивного електрода НМ – акумулятора?
11. Яка конструкція негативного електрода НМ – акумуляторів?
12. Які є методи попередження протікання перезаряду НМ – акумуляторів?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 5

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОМІРКА З КИСНЕВОЮ ДЕПОЛЯРИЗАЦІЄЮ

Мета роботи: дослідження роботи електрохімічного сенсора кисню, визначення швидкодії сенсора.

1. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Комірки з кисневою деполяризацією використовують в хімічних джерелах струму, паливних елементах, електрохімічних сенсорах для визначення кисню у газовому середовищі та інших пристроях. Електрохімічний процес відновлення кисню в комірках цих пристроїв складається із стадій дифузії кисню у газовому середовищі до поверхні електрода, змоченого електролітом, розчинення кисню в електроліті, дифузії розчиненого кисню до поверхні електрокаталізатору (катода), адсорбції розчиненого кисню на поверхні катода та реакції відновлення кисню. У залежності від призначення, конструкції та інших особливостей електрохімічної комірки відновлення кисню визначається однією або декількома з перелічених стадій.

Відновлення кисню може перебігати у кислому, нейтральному та лужному середовищах до перекису водню або до води. У електрохімічних пристроях з комірками з кисневою деполяризацією для виключення концентраційної деполяризації використовують кислі або лужні електроліти.

У якості електрокаталізаторів звичайно використовують активоване вугілля (мало активний, але дешевий), вугілля, активоване платиною або іншими благородними металами або органічними каталізаторами. Для паливних елементів найбільш прийнятними є каталізатори на основі металів платинової групи для лужних та кислих електролітів та срібла для лужних електролітів. Не дивлячись на високу вартість платини та високу перенапругу відновлення кисню на ній, цей тип електрокаталізатору найбільш придатний у кислих та лужних електролітах для паливних елементів та інших пристроїв.

Це обумовлено великою питомою поверхнею платинової черні (у залежності від умов отримання від 5 до 50 м²/г), стабільністю у часі та високою корозійною стійкістю.

Розглянемо процеси, які перебігають у комірці в електрохімічному сенсорі для визначення вмісту кисню (точніше парціального тиску кисню) у повітряному середовищі. У цьому типі комірки використовують катод у вигляді платинової черні у лужному електроліті, тобто відновлення кисню відбувається (перебігає) згідно реакції рівноважний потенціал якої описують рівнянням:

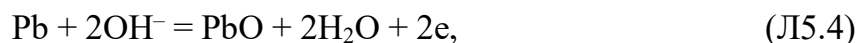


$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,228 + \frac{RT}{F} \text{pH} + \frac{RT}{4F} \lg p_{\text{O}_2}. \quad (\text{Л5.2})$$

За парціального тиску кисню P_{O_2} у атмосферному повітрі 0,209, активності води в електроліті ≈ 1 при 25°C рівняння (2) має вигляд

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,227 - 0,059 \text{pH}. \quad (\text{Л5.3})$$

Як анод у комірці використовують свинець, на якому перебігає реакція:



рівноважний потенціал якої описують рівнянням:

$$E_{\text{Pb}/\text{PbO}} = 0,248 - 0,059 \text{pH}. \quad (\text{Л5.5})$$

Електрорушійна сила або НРК (напруга розімкненого кола) комірки, як витікає з рівнянь (3) та (5), складає:

$$E = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} - E_{\text{Pb/PbO}} = 0,979\text{В} . \quad (\text{Л5.6})$$

При цьому, як витікає з реакцій (2) та (4), сумарний процес у сенсорі зводиться до реакції:



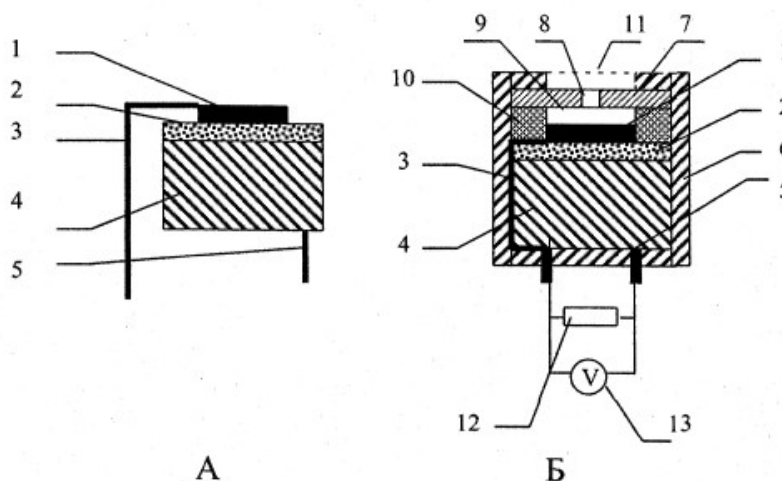
Якщо електроди комірки замкнуті зовнішнім ланцюгом, то на аноді буде перебігати реакція окислення свинцю, а на платиновому катоді – відновлення кисню. Свинцевий поруватий анод мало поляризується при низьких густинах струму, внаслідок чого його потенціал під струмом практично не відрізняється від рівноважного. Потенціал платинового катоду є більш позитивним на величину спаду напруги на резисторі та внутрішньому опорі сенсору. У цих умовах кисень згідно реакції (1) відновлюється до води без утворення перекису водню. Електрохімічна комірка виконана таким чином, що єдиною лімітуючою стадією процесу відновлення кисню є його дифузія у спеціальному дифузійному газовому каналі, що дозволяє використовувати її як датчик (сенсор) парціального тиску кисню у повітряному середовищі [14].

1.1. Будова та принцип дії сенсору кисню

Принципові схеми електрохімічної комірки та сенсору у зборці наведені на рис. Л5.1.

Електрохімічна комірка А виконана у вигляді таблетки, яка складена з поруватого свинцевого анода 4, сепаратора 2, напресованого на сепаратор катода у вигляді тонкого шару платинової черні 1 та струмовідводів 3 та 5. Комірка просочена розчином електроліту з рН 13. Комірка змонтована в герметичному пластиковому корпусі 6. Між диском із фторопласту 7 та сепаратором 2 за допомогою герметизуючої прокладки 10 утворюється газова камера 9, яка сполучається з оточуючим повітрям через дифузійний канал 8, виконаний у диску

7. Кисень з оточуючого повітря поступає у дифузійний канал 8 через металеву пилозахисну сітку з фільтром 11.



А— електрохімічна комірка сенсора; Б— сенсор кисню гальванічного типу;
 1—катод з платинової черні; 2—сепаратор; 3—струмопідвід до катоду; 4—свинцевий анод;
 5—струмопідвід до аноду; 6—корпус сенсора; 7—диск із фторопласту; 8—дифузійний канал; 9—газова камера; 10—герметизуюча прокладка; 11—пилозахисна сітка; 12—резистор; 13—мілівольтметр

Рис. Л5.1. Принципова схема сенсору

Електроди комірки замкнуті зовнішнім колом на резистор 12, спад напруги на якому вимірюють мілівольтметром з високим вхідним опором 13. У робочому стані кисень з оточуючого середовища крізь сітку 11 і канал 8 дифундує у газову камеру 9, із якої поступає на плівку електроліту, що змочує газодифузійний катод 1, адсорбується на цьому катоді і відновлюється з утворенням гідроксильних іонів. Гідроксильні іони дифундують крізь сепаратор 2, і реагують зі свинцевим анодом. Сила струму на комірці I визначається дифузійним потоком кисню крізь канал 8 і може бути представлена рівнянням:

$$I = \frac{D \cdot S ([O_2] - [O_2]_k) \cdot 4F}{l}, \quad (\text{Л5.8})$$

де D — коефіцієнт дифузії кисню у повітрі ($0,203 \text{ см}^2/\text{с}$ за 20°C), S — площа перетину та l — довжина дифузійного каналу 8, $[O_2]$ та $[O_2]_k$ — концентрація кисню відповідно у атмосферному повітрі та у газовій камері сенсора 9.

Параметри катоду 1 та дифузійного каналу 8 підібрані таким чином, що кисень з газової камери 9 відновлюється на граничному дифузійному струмі, тобто $[O_2] \gg [O_2]_k$. З урахуванням цього рівняння (8) приймає вигляд:

$$I = \frac{D \cdot S [O_2] \cdot 4F}{l} \quad (Л5.9)$$

Оскільки об'ємна молярна концентрація кисню $[O_2]$ пропорційна його парціальному тиску в оточуючому повітрі, по рівнянню (9) можна придати вигляд:

$$I = \frac{D \cdot S \cdot 4F \cdot P_{O_2} \cdot P \cdot 273}{1 \cdot 760 \cdot (273 + t) \cdot 22,4 \cdot 10^3}, \quad (Л5.10)$$

де P_{O_2} – парціальний тиск кисню в оточуючому повітрі (атм), P – барометричний тиск (атм), t – температура повітря, 22,4 – молярний об'єм кисню при нормальних умовах. Приймавши для кімнатних умов $t = 20\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1$ із урахуванням розмірностей рівнянню (10) можна надати вигляд:

$$P_{O_2} = 316 \frac{l}{S} I, \quad (Л5.11)$$

де I – струм у мА, l та S відповідно в см та см².

У чистому атмосферному повітрі $P=0,209$ (без урахування парціального тиску водяної пари), тобто якщо калібрувати сенсор, то можна використати відношення

$$0,209 = K \cdot I, \quad (Л5.12)$$

де $K = 316 \cdot l/S$ – стала сенсору при $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Для практичного використання калібрування сенсору здійснюють шляхом вимірювання значення I , яке встановлюється на свіжому повітрі (концентрація кисню 20,9 %) згідно рівняння

$$20,9 \% = K^0 \cdot I. \quad (Л5.13)$$

Згідно рівняння (13) розраховують сталу K^0 в подальшому із залежності

$$[O_2] \% = K^0 \cdot I, \quad (Л5.14)$$

вимірюють вміст кисню у % у газовому середовищі.

При розмиканні зовнішнього кола сенсору відбувається адсорбція кисню зі зміщенням його потенціалу в позитивний бік. Напруга розімкненого кола сенсору через декілька діб зростає до 0,8–0,9 В, хоча і не досягає теоретичного значення 0,979 В (дивись рівняння 6). При цьому концентрація кисню в газовій камері 9 (рис Л5.1) стає такою ж, як і у оточуючому повітрі [8].

При замкненні зовнішнього кола сенсора на резистор 12 в початковий момент виникає максимальний струм, приблизне значення якого визначається рівнянням:

$$I_{\max} = \frac{(0,8 - 0,9)}{R + R_{\text{вн}}}, \quad (Л5.15)$$

де R – опір резистора 12, а $R_{\text{вн}}$ – внутрішній опір комірки сенсору. Внутрішній опір сенсору $R_{\text{вн}}$ можна виміряти за допомогою моста на змінному струмі. Звичайно $R_{\text{вн}} = 30\text{--}35$ Ом, тобто при короткому замиканні електродів максимальне значення струму може сягати $0,9/30 = 30$ мА.

На рис. Л5.2 схематично подано зміну струму в часі при замиканні електродів сенсору на резистор після тривалого зберігання сенсору з розімкнутим зовнішнім колом.

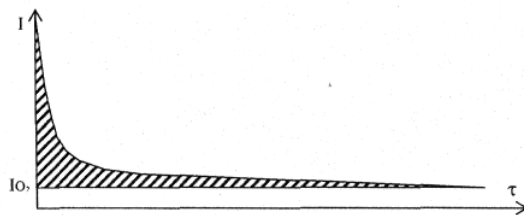


Рис. Л5.2. Зміна струму у часі після замикання електродів сенсору I_{O_2} відповідає парціальному тиску кисню у повітрі

У міру відновлення кисню, адсорбованого на платиновому катоді та який міститься у газовій камері 9, сила струму знижується і після перебігу деякого часу відповідає кількості кисню, який дифундує через канал 8 (I_{O_2}). Заштрихована площа (рис. Л5.2) відповідає кількості електрики, яка витрачена на відновлення кисню з газової камери 9 та адсорбованого на платиновому катоді, а також на зміну ємності подвійного електричного шару (ПЕШ). При об'ємі газової камери V (см³) кількість електрики, яка потрібна на відновлення кисню у камері, складає

$$Q_{\text{кам}} = \frac{V \cdot 273 \cdot 4F}{22,4 \cdot 10^3 (273 + t)} \cdot \quad (\text{Л5.16})$$

Визначивши загальну кількість електрики Q , можна розрахувати кількість електрики, яку витрачено на відновлення адсорбованого на платиновому катоді сенсору кисню та зміни ємності ПЕШ

$$Q_{\text{адс}} = Q - Q_{\text{кам}} \cdot \quad (\text{Л5.17})$$

Із величини кількості електрики $Q_{\text{адс}}$, витраченої на відновлення адсорбованого кисню та зарядження ПЕШ, можна одержати важливу інформацію щодо істинної поверхні електрокаталізатору (катода з платинової черні). На платині у області потенціалів, яка попереджує виділенню кисню, тобто поблизу 1,23 В, кисень адсорбується моноатомним шаром у кількості, яка

відповідає кількості атомів платини на поверхні електрода. При моношаровому покритті платини адсорбованим киснем кількість електрики, яка витратиться на його відновлення та зарядження ПЕШ, складає $\approx 450 \text{ мкКл/см}^2$ ($\text{мкА} \cdot \text{с/см}^2$). Таким чином, знаючи кількість електрики Q^0 , яка піде на відновлення адсорбованого кисню та зарядження ПЕШ від 1,23 В до потенціалу утворення адсорбованого водню на платині, можна легко визначити істинну поверхню платинового електрода:

$$S_{\text{іст}}^{\text{Pt}} = \frac{Q_{\text{адс}}^0}{450}. \quad (\text{Л5.18})$$

Величина $Q_{\text{адс}}$ є функцією часу для сенсору з розімкненими електродами, тобто впродовж тривалого часу буде утворюватись моношар кисню на платині, якому відповідає $E = 1,23 \text{ В}$ або ЕРС сенсору $0,979 \text{ В}$ згідно з рівнянням (6).

Приблизне значення $Q_{\text{адс}}^0$ можна визначити, використовуючи дані рис. Л5.2, за рівнянням:

$$Q_{\text{адс}}^0 = \frac{Q - Q_{\text{кам}}}{E_{\text{рк}} - \Delta E} \cdot 1,23 \quad (\text{Л5.19})$$

де Q – кількість електрики, яка відповідає заштрихованій області рис. Л5.2; $Q_{\text{кам}}$ – див. рівн. (Л5.16); $E_{\text{рк}}$ – напруга розімкненого кола сенсору безпосередньо перед замкненням електродів на резистор; ΔE – омічні втрати напруги у сенсорі та резисторі при силі струму I_{O_2} , яка встановилася [12].

Величину ΔE розраховують згідно із законом Ома

$$\Delta E = I \cdot (R + R_{\text{вн}}), \quad (\text{Л5.20})$$

де R – опір резистора, а $R_{\text{вн}}$ – внутрішній опір сенсора.

Розрахунок $Q_{\text{адс}}$ для діапазону потенціалів адсорбції кисню (1,23 В) згідно рівняння (19) припускає наявність лінійної залежності Q від $(\Delta E_{\text{рк}} - \Delta E)$.

Параметр $Q_{\text{адс}}^0$ та відповідно істинна поверхня платини на катоді характеризують добротність сенсору.

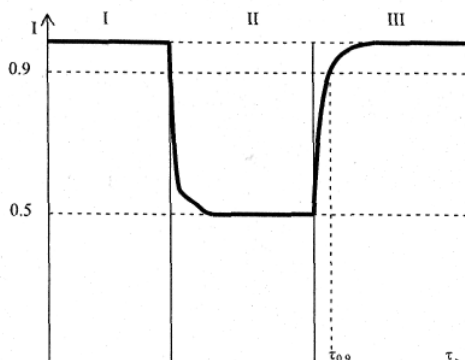
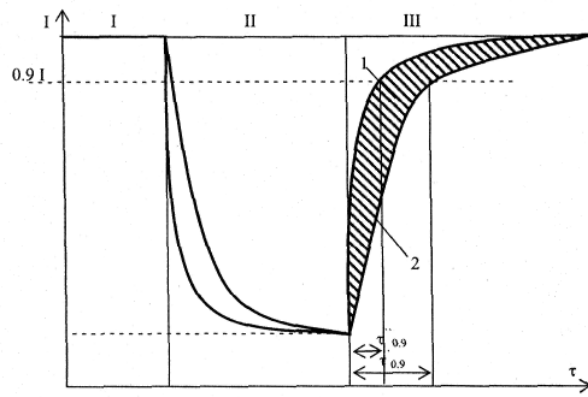


Рис. Л5.3. Зміна сили струму на сенсорі при зменшенні парціального тиску кисню в два рази (ділянка II) та при наступному відновленні парціального тиску кисню (ділянка III)

Значення струму I , яке встановилося на сенсорі, є мірою концентрації кисню в оточуючому газі (повітрі). При зменшенні парціального тиску кисню в оточуючому газі I_{O_2} змінюється згідно залежності, яка представлена на рис. Л5.3. Послідуюче зростання парціального тиску кисню приводить до зростання I_{O_2} . Тривалість досягнення 90 % I від значення, що встановилося за зміни парціального тиску кисню ($\tau_{0.9}$) характеризує швидкість дії сенсору. Для добротних сенсорів величина $\tau_{0.9}$ складає біля 10с. Величина $\tau_{0.9}$ залежить від опору навантажувального резистору, на який замкнено електроди сенсору – із зростанням опору резистора $\tau_{0.9}$ зростає (рис. Л5.4). Це зростання обумовлено тим, що із ростом опору резистору при постійному значенні I зростає спад напруги на електродах сенсору, тобто потенціал платинового електрода зміщується у позитивний бік з відповідним зростанням кількості адсорбованого кисню на платині. Кількість електрики Q_τ яка відповідає заштрихованій області на рис. Л5.4, можна оцінити згідно рівняння

$$Q_\tau = \frac{Q_{\text{адс}}^0 (\Delta E_R - \Delta r)}{1,23} \quad (\text{Л5.21})$$



1 – резистор опору r , 2 – резистор опору R , причому $R > r$.
у якому ΔE_R – різниця спаду напруги на резисторі опору R при значеннях струмів на сенсорі
 I та I_{\min} , а E_r – те ж для резистору з опором r , за умови $R > r$.

Рис. Л5.4. Залежність $\tau_{0,9}$ від опору резистора $P_{O_2}^I = P_{O_2}^{III} > P_{O_2}^{II}$

2. МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

2.1. Прилади, обладнання та реактиви

Мілівольтметр із високим входним опором та роздільною здатністю 0,01мВ

Резистори з опором 10 та 100 Ом

Електричний дріт

Секундомір

Апарат Кіпа для одержання вуглекислого газу або газоподібний аргон

Ємність для створення газового середовища з різним парціальним вмістом кисню

2.2. Алгоритм виконання роботи

Характеристики сенсора кисню та інші його параметри визначають на основі релаксаційних кривих отриманих у середовищі із різним вмістом кисню.

2.2.1. Визначення істинної та питомої поверхні платинового катоду сенсора кисню

Скласти схему, зображену на рис. Л5.1, не закорочуючи електродів сенсору на резистор 12. Переконалися у сталості напруги розімкнутого кола сенсору. Підготувати таблицю для занесення вимірювань згідно наведеної форми.

Зміна сили струму у часі після зберігання сенсору з розімкненим зовнішнім колом ($R = 100\text{--}130\text{ Ом}$). $E_{\text{розімкненого кола}} = \quad \text{В}$.

Таблиця Л5.1

t, с									Далі через 60 с, 3–5 значень
E, мВ									
I, мкА									
$I-I_{O_2}$, мкА									
Q, мкКл									

Запишіть напругу розімкненого кола. Одночасно увімкніть секундомір і замкніть електроди сенсору на резистор – 100 Ом. Занесіть в таблицю 1 данні вольтметра, спочатку через кожні 15 с, потім 60 с впродовж 10–15 хв. і далі через кожні 3–5 хв. Спостереження продовжуйте до встановлення сталого значення E (зміна впродовж 5 хвилин не повинна перевищувати 0,01 мВ). Стабілізація E досягається через 30–60 хв. після замкнення електродів на резистор. Залиште сенсор із замкненими електродами до кінця заняття, періодично наглядаючи за показниками вольтметра. У ході вимірювань сенсор повинен бути встановленим в положенні, яке виключає попадання на нього повітря, яке видихають.

2.2.2. Визначення швидкодії сенсору та вмісту кисню в газовому середовищі

Крізь ємність з закритим отвором для встановлювання сенсору від апарата Кіпа пропускайте впродовж 10–15 хв. вуглекислий газ із швидкістю 10–20 л/год. Підготуйте таблицю Л5.2 для реєстрації спостережень.

Таблиця Л5.2

τ, с									
ΔE на резисторі 100 Ом, мВ в середовищі CO ₂									
I сенсора в середовищі CO ₂ , мкА									
ΔE на резисторі 100 Ом, мВ в чистому повітрі									
I сенсора в чистому повітрі, мкА									

Установіть сенсор у ємність з вуглекислим газом та одночасно ввімкніть секундомір. Запишіть зміну спаду напруги на резисторі сенсора через кожні 5, потім 10 с, як вказано у таблиці. Через 5 хвилин встановіть сенсор подалі від джерела виділення CO_2 та занесіть ті ж показники в таблицю Л5.2 для сенсора на чистому повітрі. Розрахуйте згідно закону Ома зміну сили струму в часі на сенсорі в середовищі CO_2 та в чистому повітрі. Проведіть аналогічні вимірювання на сенсорі з опором навантаження 10 Ом. Відключить апарат Кіпа і продуйте ємність свіжим повітрям [8].

3. ВАРІАНТИ ЗАВДАНЬ

Завдання 1. Визначення істинної та питомої поверхні платиногового катоду сенсора кисню

Знімають вольт–амперну криву для досліджуваного сенсора. Вимірювання проводять при закороченні сенсора на постійний опір 100 Ом. Будують вольт–амперну криву та за отриманими даними розраховують істину поверхню платиногового електрода.

Завдання 2. Визначення швидкодії сенсору та вмісту кисню в газовому середовищі

Знімають релаксаційні криві сенсора при двох режимах при закороченні на опір 10 та 100 Ом чи за вказівкою викладача. На основі одержаних даних визначають швидкодію сенсора.

4. ОБРОБКА І ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

ЗАВДАННЯ 1

Із закону Ома визначате та запишіть у таблицю значення I . Побудуйте графічну залежність I – τ . Заповніть рядок I – I_{O_2} . З графіку та рядків таблиці τ та I – I_{O_2} визначить та впишіть у таблицю кількість електрики Q , яка пройшла через електроди сенсору з моменту закорочення електродів на резистор. Оцініть похибку визначення Q з графіку та табличних даних. З найбільш достовірних даних побудуйте графік Q – E . Переконайтеся у лінійності залежності Q – E . Згідно рівняння (Л5.19) розрахуйте $Q_{адс}^0$. Значення $Q_{кам}$ визначте згідно рівняння (Л5.16) з урахуванням того, що $V=0,02 \text{ см}^3$. Згідно рівняння (Л5.18) визначте істинну поверхню платини. Розрахуйте питому поверхню платини з урахуванням того, що її маса на електроді сенсору складає $0,015 \text{ г}$.

ЗАВДАННЯ 2

З одержаних даних побудуйте графічну залежність I – τ , визначте $\tau_{0,9}$ для сенсору при опорах навантаження 10 та 100 Ом . Розрахуйте згідно рівняння (Л5.21) величину $Q\tau$ та визначте її з графіку I – τ для резисторів 10 та 100 Ом . Дайте оцінку збіжності цих даних. Згідно значенню I , що встановлюється на сенсорі у свіжому повітрі, визначте по рівнянню (Л5.13) сталу сенсора K° . Встановіть сенсор в ємність з чистим повітрям, продуйте ємність повітрям, яке видихають. Відповідно до рівняння (Л5.14) розрахуйте зміст кисню у такому повітрі. Переконайтесь, що зміст кисню залежить від глибини видиху. Згідно рівняння (Л5.10) розрахуйте діаметр дифузійного каналу, якщо його довжина дорівнює 1 см .

5. КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДЛЯ ДОПУСКУ ДО ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Які області використання електрохімічних комірок із кисневою деполяризацією?
2. Наведіть послідовні стадії процесу відновлення кисню з газового середовища у електрохімічних комірках?
3. Які переваги та недоліки електрокаталізатору на основі платини?
4. Який сумарний процес при роботі комірки з кисневою деполяризацією та свинцевим анодом, теоретичне значення напруги розімкненого кола цієї комірки?
5. Який принцип дії сенсору для визначення концентрації кисню в газовому середовищі?
6. Який характер залежності сили струму від часу після закорочення електродів сенсору?
7. Який принцип визначення істинної поверхні платинового електрода по кількості адсорбованого кисню?
8. Як впливає опір резистора на швидкодію сенсору?

4.1. Зміст звіту про виконання лабораторної роботи

Звіт із лабораторної роботи виконується на папері формату А4. До складу звіту входять наступні обов'язкові складові:

1) Титульний аркуш, оформлений із зазначенням форми навчального закладу, його підпорядкування, відомостей про назву лабораторної роботи, ПІБ студента, що виконав роботу та викладача, який її перевірів.

2) Короткі теоретичні відомості за матеріалами методичних вказівок до виконання лабораторної роботи та матеріалами лекційного курсу.

3) Завдання на лабораторну роботу, підписане викладачем і представником учбово-допоміжного персоналу (завдання формулюють і записують спочатку у робочому зошиті, туди ж заносять одержані експериментальні дані та проводять необхідні розрахунки. Після завершення виконання лабораторної роботи необхідні результати і висновки переносять у протокол виконання лабораторної роботи).

4) Результати експериментальних вимірювань (усі експериментально одержані величини із робочого зошита із зазначенням умов їх одержання).

5) Графічне відображення отриманих даних (у разі необхідності відображення одержаних даних у вигляді графічних залежностей).

6) Результати проведених розрахунків за одержаними експериментальними даними та їх порівняння із довідниковими даними або теоретичними залежностями.

7) Висновки про досягнення мети роботи, одержані залежності та їх співставлення із теоретичними або довідниковими даними, а також відомості про можливі джерела похибок.

8) Перелік використаних літературних джерел.

4.2. Загальні вимоги правил техніки безпеки при виконанні лабораторних робіт

При виконанні лабораторної роботи необхідно дотримуватись загальних правил техніки безпеки у хімічних лабораторіях.

1. Загальні положення

Інструкція поширюється на роботи студентів в хімічних лабораторіях «КПІ ім. Ігоря Сікорського». При виконанні робіт студентами джерелом небезпеки є:

- хімічні речовини, що можуть викликати отруєння, опіки.
- скляний посуд може стати причиною травми.
- природний газ, може викликати отруєння та опіки.
- електричне обладнання може призвести до враження електричним струмом.

2. Вимоги безпеки перед початком роботи

Навести порядок на робочому місці. Перевірити наявність та робочий стан:

- спецодягу (халат, гумові рукавиці);
- засобів індивідуального захисту (маска, окуляри);
- засобів гасіння пожежі (вогнегасник, азбестова ковдра, пісок);
- роботу вентиляції; освітлення.

3. Вимоги безпеки під час роботи

Студент повинен виконувати тільки роботи, лише згідно з учбовим планом за методичним посібниками і приступати до виконання завдання тільки після дозволу викладача. При виконанні завдання користуватися посудом, приладами і реактивами, які запропонував викладач. Брати посуд, реактиви з інших столів –забороняється.

Хімічні речовини для досліду слід брати у кількостях, які вказані в методичних вказівках з проведення досліду, або за вказівкою викладача. Перед тим, як взяти реактив, необхідно уважно прочитати етикетку на склянці, щоб запобігти помилці, яка може призвести до небажаних наслідків. Не відволікайтесь самі і не відволікайте інших від роботи сторонніми розмовами.

Не беріть речовини руками; використовуйте для цього фарфорові ложечки, совочки, шпателі. Насипайте чи наливайте хімічні речовини у витяжній шафі над декою. Не всипайте (не вливайте) реактив, що залишився туди, звідки його брали. Не куштуйте реактиви на смак, оскільки будь-який з них може викликати отруєння.

Щоб визначити запах реактиву, не нахиляйтесь над склянкою і не вдихайте сильно пари чи газ. Для цього треба легким рухом долоні над горлом склянки направити пари чи газ до носу і вдихнути дуже обережно. Усі роботи, зв'язані з виділенням парів та газів, проводьте у витяжній шафі.

При нагріванні рідин тримайте посуд (колбу, пробірку) отвором від себе і не направляйте їх на сусіда. Під час досліду не заглядайте в посуд чи пробірку зверху, оскільки може статись викид продуктів реакції. Обережно без різких рухів знімайте колби і стакани з нагрівальних приладів, захистивши руки рушником. Великі стакани переносьте двома руками, щоб великий і вказівний пальці спирались на бортик стакану. Склянку з гарячою рідиною не закривайте щільно пробкою, до тих пір поки вона не охолоне. Нагріваючи рідину не залишайте її без нагляду, навіть на короткий термін.

При розбавленні концентрованих кислот водою обережно приливайте кислоту у воду, а не навпаки!

При цьому користуйтеся термостійким або фарфоровим посудом. Тонкий термостійкий посуд має характерний знак. Щоб запобігти опіку ротової порожнини не втягуйте розчини кислот та лугів в піпетку ротом. Користуйтеся піпетками з уловлювачем, або виконуйте всмоктування гумовою грушею.

При роботах з концентрованими кислотами та лугами слід користуватись гумовими рукавицями та захисними окулярами. Розчинення лугів виконуйте у

фарфоровому посуді, додаючи воду маленькими порціями, при постійному перемішуванні. Кусочки лугів беріть тільки пінцетом чи щипцями. Не виливайте в раковини залишки кислот, лугів та інших реактивів, а зливайте їх у спеціально приготовані і підписані склянки. Роботу з органічними розчинниками виконуйте у витяжній шафі. Посуд, в якому мають виконуватися досліди з органічними розчинниками, повинен бути чистим та сухим. Нагрівання легкозаймистих речовин виконуйте тільки на водяній чи повітряній банях. Перед початком роботи з легкозаймистими речовинами, загасіть всі пальники та вимкніть електричні обігрівачі, що знаходяться поблизу. При роботі з розчинниками, пов'язаною з нагріванням, не залишайте робоче місце без нагляду. Правильно користуйтеся витяжною шафою. Для цього:

- створки витяжної шафи під час роботи тримайте максимально зачиненими (опущеними), з невеликим зазором для тяги;
- відкривайте створки тільки на час обслуговування встановлених у витяжну шафу приладів;
- підняті створки витяжної шафи закріплюйте за допомогою вмонтованих пристроїв.

Правильно користуйтеся газовим пальником:

- піднесіть запалений сірник до верхнього отвору пальника і відкрийте газовий кран;
- слідкуйте за тим, щоб полум'я було синьо-фіолетовим;
- в усіх випадках не залишайте включені газові пальники без нагляду;
- після закінчення роботи вимкніть газовий кран. Правильно ведіть нагрівання речовин у пробірці:
 - нагрівайте дуже обережно;
 - грійте пробірку над полум'ям пальника, а потім нагрівання ведіть у верхній частині полум'я, не торкаючись дном пробірки кінця газового пальника.

Дотримуйтеся правил особистої гігієни:

- під час роботи в хімічній лабораторії не пийте воду і не приймайте їжі;
- після закінчення роботи ретельно вимийте руки.

Якщо робочий стан приладів чи установок викликає підозру або ви помітили, тріщини на посуді, негайно припиніть роботу і повідомте про це викладача.

4. Вимоги безпеки після закінчення роботи

- 4.1. Прибрати робоче місце.
- 4.2. Вимкнути обладнання.
- 4.3. Спочатку електричні прилади, а потім газ, воду.
- 4.4. Витяжну вентиляцію вимкнути через 30 хвилин після закінчення роботи.
- 4.5. Зняти спецодяг та засоби захисту.
- 4.6. Вимити руки.

5. Вимоги безпеки в аварійних ситуаціях

Зупинити роботу в усіх випадках виникнення аварійних ситуацій, пов'язаних з відключенням приточно–витяжної вентиляції, загоряннях, отруєннях, опіках. Сповістити керівника робіт. У разі травм викликати медичну допомогу (тел. 103). При аваріях, пов'язаних з загоранням: загасити вогонь піском, вогнегасником, азбестовою ковдрою.

У разі потреби, викликати пожежних (тел.101), аварійну газу (тел. 104).

6. Особливі вимоги щодо виконання лабораторної роботи

Із врахуванням того, що використовувані у роботі акумулятори і первинні хімічні джерела струму є досить потужні та безпечні при використанні за відсутності електролітів необхідно прийняти заходи щодо неможливості потрапляння електроліту, як на досліджуваний елемент так і на робочий стіл чи руки студентів. Перед увімкненням схеми (замиканням розрядного кола) **ОБОВ'ЯЗКОВО** показати зібране коло викладачу або інженерному персоналу.

Слід уникати можливого закорочування виводів досліджуваного елемента.

Розділ 5. Практичні заняття

5.1. Загальні теоретичні відомості

Електрохімічний еквівалент – теоретична кількість речовини, що повинна приймати участь в електрохімічному процесі при проходженні через електролізер (або елемент) одиниці кількості електрики:

$$k_e = \frac{M}{zF}. \quad (\text{П.1})$$

У більшості реальних електрохімічних систем кількість речовини, що фактично приймає участь у реакції відрізняється від теоретично розрахованої. Міру відхилення між кількостями практичною і теоретичною кількостями називають виходом за струмом або коефіцієнтом використання:

$$B_c = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%, \quad K_{\text{вик}} = \frac{m_{\text{теор}}}{m_{\text{пр}}} \cdot 100\%. \quad (\text{П.2})$$

У ряді випадків ці величини визначають через кількість електрики:

$$K_{\text{вик}} = \frac{Q_{\text{пр}}}{Q_{\text{теор}}} \cdot 100\%, \quad B_c = \frac{Q_{\text{теор}}}{Q_{\text{пр}}} \cdot 100\%. \quad (\text{П.3})$$

Ємність ХДС може значно знижуватись внаслідок його саморозряду, який пов'язаний з неефективною витратою активних речовин і електроліту у період коли елемент не виконує корисної роботи. Величину саморозряду $Q_{\text{самор}}$ виражають у відсотках зниження першопочаткової фактичної (або номінальної) ємності $Q_{\text{пр}}$ за певний час τ зберігання (простою) ХДС:

$$Q_{\text{самор}} = \frac{Q_{\text{пр}} - Q_{\tau}}{Q_{\text{пр}} \cdot \tau} \cdot 100\%, \quad (\text{П.4})$$

де Q_{τ} – ємність ХДС після зберігання впродовж часу τ (діб, місяців, років) [13].

Відношення кількості активної речовини, що закладена в джерелі струму, до фактичної ємності останнього називається питомою витратою активної речовини і виражається в г/А·год. Важливими параметрами ХДС є їх питомі характеристики. Питома ємність ХДС дорівнює відношенню фактичної ємності до маси або об'єму ХДС:

$$Q_m = \frac{Q_{\text{пр}}}{m} \quad (\text{А} \cdot \text{год/г}), \quad (\text{П.5})$$

$$Q_v = \frac{Q_{\text{пр}}}{v} \quad (\text{А} \cdot \text{год/л}). \quad (\text{П.6})$$

Питома енергія ХДС – відношення енергії ХДС, відданої при розряді, до маси або об'єму ХДС:

$$W_m = \frac{W_{\text{пр}}}{m} \quad (\text{Вт} \cdot \text{год/кг}), \quad (\text{П.7})$$

$$W_v = \frac{W_{\text{пр}}}{v} \quad (\text{Вт} \cdot \text{год/л}). \quad (\text{П.8})$$

Питома ємність і енергія ХДС пов'язані між собою:

$$W_m = Q_m \cdot U_{\text{ср}}, \quad (\text{П.9})$$

$$W_v = Q_v \cdot U_{\text{ср}}. \quad (\text{П.10})$$

У деяких випадках при визначенні експлуатаційних характеристик важливу роль має значення питомої потужності ХДС, тобто потужності яку можна отримати з одиниці маси або об'єму ХДС впродовж певного часу розряду:

$$N_m = \frac{I_{\text{розр}} \cdot U_{\text{ср}}}{m} \text{ (Вт/кг)}, \quad (\text{П.11})$$

$$N_v = \frac{I_{\text{розр}} \cdot U_{\text{ср}}}{V} \text{ (Вт/л)}. \quad (\text{П.12})$$

Міра зворотності акумулятора може бути охарактеризована віддачею за струмом і енергією.

Віддачею за струмом називають відношення розрядної ємності акумулятора до ємності отриманої ним при заряді:

$$\gamma_c = \frac{Q_{\text{розр}}}{Q_{\text{зар}}} \cdot 100\%. \quad (\text{П.13})$$

Віддача за енергією дорівнює вираженому у відсотках відношенню розрядної енергії акумулятора до кількості електрики, отриманої при заряді [13]:

$$\gamma_e = \frac{W_{\text{розр}}}{W_{\text{зар}}} \cdot 100\% = \frac{I_{\text{розр}} \cdot U_{\text{розр}}^{\text{ср}} \cdot \tau_{\text{розр}}}{I_{\text{зар}} \cdot U_{\text{зар}}^{\text{ср}} \cdot \tau_{\text{зар}}} \cdot 100\%. \quad (\text{П.14})$$

Віддачу за енергією можна виразити через віддачу за струмом:

$$\gamma_e = \gamma_c \frac{U_{\text{розр}}^{\text{ср}}}{U_{\text{зар}}^{\text{ср}}}. \quad (\text{П.15})$$

Практичне заняття 1. Електричні характеристики хімічних джерел струму.

Задача № 1

Хлор–срібно–магнієва батарея розряджається струмом 1,1 А/см³ об'єму батареї при середній напрузі 1,35 В. Яка питома ємність розряду батареї?

Розв'язання:

$$N_V = \frac{I_{\text{розр}} \cdot U_{\text{ср}}}{V} = 1,1 \cdot 1,35 = 1,485 \text{ Вт} \cdot \text{год/см}^3 = 1,485 \text{ кВт} \cdot \text{год/л}$$

Відповідь: 1,485 кВт·год/л.

Задача № 2

Батарея свинцевих акумуляторів типу ЗСТ–80 заряджена струмом 7,4 А впродовж 14 год при середній напрузі 6,8 В. При розряді струмом 8,0 А батарея віддала свою ємність за 10 год 30 хв при середній напрузі 5,95 В. Яка віддача батареї за струмом і енергією?

Розв'язання:

$$1) \text{ віддача за струмом: } \gamma_c = \frac{Q_{\text{розр}}}{Q_{\text{зар}}} \cdot 100\% = \frac{8,0 \cdot 10,5}{7,4 \cdot 14} \cdot 100\% = 81,1\%$$

$$2) \text{ віддача за енергією: } \gamma_e = \gamma_c \frac{U_{\text{розр}}^{\text{ср}}}{U_{\text{зар}}^{\text{ср}}} = 81,1 \frac{5,95}{6,8} = 70,9\%$$

Відповідь: 81,1 %; 70,9 %.

Задача № 3

При заряді струмом 15 А нікель–залізного акумулятора, обмежувачем ємності якого є окисно–нікелевий електрод, за перші 3 год процесу виділилось 5,1 л газу (об'єм приведений до н.у.) з парціальним тиском кисню 0,192 атм і

водню 0,808 атм. За наступні 3 год заряду виділилось 11,2 л газу з парціальним тиском кисню 0,395 атм і водню 0,605 атм.

Розрахувати віддачу акумулятора за перші і наступні 3 год розряду, а також загальну віддачу за струмом (глибину розряду прийняти однаковою за циклами) [13].

Розв'язання:

1) Так як обмежувачем ємності є окисно-нікелевий електрод, то віддачу за струмом розраховуємо за кількістю кисню, що виділилась при цьому на електроді. Електрохімічний еквівалент кисню:

$$k_e = \frac{22,4}{4 \cdot 26,8} = 0,209 \text{ л/А} \cdot \text{год}$$

2) кількість кисню, що виділилась за перші 2 год:

$$V_1 = V \cdot P_{(O_2)} = 5,1 \cdot 0,192 = 0,978 \text{ л}$$

3) віддача за струмом за цей період розряду:

$$\gamma_c = \frac{Q_{\text{розр}}}{Q_{\text{зар}}} \cdot 100\% = \frac{15 \cdot 3 - \frac{0,978}{0,209}}{15 \cdot 3} \cdot 100\% = 89,6 \%$$

4) кількість кисню, що виділилась за останні 3 год розряду:

$$V_2 = V \cdot P_{(O_2)} = 11,2 \cdot 0,395 = 4,42 \text{ л}$$

5) віддача за струмом за останні 3 год розряду:

$$\gamma_c = \frac{Q_{\text{розр}}}{Q_{\text{зар}}} \cdot 100\% = \frac{15 \cdot 3 - \frac{4,42}{0,209}}{15 \cdot 3} \cdot 100\% = 53,0 \%$$

5) середня віддача за струмом:

$$\gamma_c = \frac{\gamma_{c1} + \gamma_{c2}}{2} = \frac{89,6 + 53,0}{2} = 71,3 \%$$

Відповідь: 89,6 %; 53,0 %; 71,3 %.

Задача № 4

Батарея свинцевих акумуляторів типу ЗСТ–70 має габарити 194×257×230 мм і масу 19,2 кг. При розряді струмом 7,0 А батарея повинна працювати не менше 10 год; при цьому середня напруга батареї дорівнює 6,0 В. Які питомі ємність і енергія батареї?

Розв'язання:

Ємність:

$$Q = 10,0 \cdot 7 = 70 \text{ А} \cdot \text{год},$$

Енергія:

$$W = 70 \cdot 6 = 420 \text{ Вт} \cdot \text{год},$$

Питомі вагові:

$$Q_m = 70/19,2 = 3,65 \text{ А} \cdot \text{год/кг};$$

$$W_m = 420 / 19,2 = 21,88 \text{ Вт} \cdot \text{год/кг}$$

Об'єм:

$$V = 1,94 \cdot 2,57 \cdot 2,30 = 11,47 \text{ (дм}^3\text{)}, \text{ л}$$

Питомі об'ємні:

$$Q_v = 70/11,47 = 6,1 \text{ А} \cdot \text{год/л},$$

$$W_v = 420/11,47 = 36,62 \text{ Вт} \cdot \text{год/л}.$$

Відповідь: 70 А·год, 420 Вт·год, 21,88 Вт·год/кг, 36,62 Вт·год/л.

Задачі для самостійного розв'язання:

Задача № 5

Лужний акумулятор типу НЖ–60, що має габарити 45×349×128 мм і масу 4,07 кг, віддав свою ємність за 8 год 52 хв при розряді струмом 7,5 А; середня розрядна напруга 1,18 В. Які питомі характеристики акумулятора?

Відповідь: 33,10 А·год/л; 16,35 А·год/кг.

Задача № 6

Батарея із 10 послідовно сполучених свинцево–кадмієвих резервних елементів $\text{Cd} \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{PbO}_2$ має об'єм 1,03 л і масу 2,22 кг. Напруга такої батареї у початковий момент розряду на опір 0,6 Ом складала 18,5 В, після віддачі $1,0 \text{ А} \cdot \text{хв}$ на 1 см^3 об'єму батареї – 17,0 В та у кінці розряду – 10,0 В.

Яка питома потужність батареї на цих стадіях розряду?

Відповідь: на початку розряду: 553 Вт/л; 257 Вт/кг; в середині розряду 468 Вт/л; 217 Вт/кг; у кінці розряду 162 Вт/л; 75,2 Вт/кг.

Задача № 7

Батарея свинцевих акумуляторів типу ЗСТ–95 має номінальну розрядну ємність 95 А·год. Яка повинна бути тривалість її заряду струмом 9,0 А, якщо віддача батареї за струмом у цьому режимі дорівнює 80 %?

Відповідь: 13,2 год.

Задача № 8

При заряді відформованого нікель–кадмієвого акумулятора приблизно 70 % зарядної ємності приймається при середній напрузі 1,45 В і близько 30 % – при 1,85 В. Яка віддача за струмом і по енергії акумулятора типу НК–125, що заряджається струмом 25 А впродовж 6 год, якщо при наступному розряді струмом 12,5 А відпрацював 8 год 22 хв при середній напрузі 1,18 В?

Відповідь: за струмом 69,7 %, за енергією 52,3 %.

Задача № 9

Заряд нікель–залізного акумулятора типу НЖ–60 проводився впродовж 6 год струмом 15 А при середній зарядній напрузі 1,65 В. Яка віддача акумулятора за струмом і енергією, якщо його розряд струмом 7,5 А тривав 8 год 18 хв при середній розрядній напрузі 1,18 В?

Відповідь: за струмом 69,2 %, за енергією 50,0 %.

Практичне заняття 2. Сухі марганець–цинкові елементи та батареї

Задача № 10

Галетна батарея типу 54 АСМЦГ–5П, яка складається з $n=43$ послідовно з'єднаних марганцево–цинкових елементів, мають номінальну ємність $Q=5,0$ А·год.

Розрахувати коефіцієнт використання MnO_2 , якщо на виготовлення позитивних електродів батареї витрачається 3870 г активної маси ($g_M=3870$ г), яку отримують додаванням 13 в.ч. електроліту до 100 в.ч. сухої суміші. Остання готується змішуванням 100 в.ч. вугле–марганцевої суміші з 10 в.ч. NH_4Cl . Вуглемарганцева суміш складається із 84 % марганцевої руди (містить 90 % MnO_2), 14,5 % графіту і 1,5 % сажі. Яка питома витрата вуглемарганцевої суміші на 1 А·год номінальної ємності батареї?

1) Відсотковий вміст MnO_2 в позитивній активній масі:

$$p = 90 \cdot \frac{84 \cdot 100}{100 \cdot 110} \cdot \frac{100}{113} = 60,8 \%$$

2) Кількість MnO_2 в одному елементі:

$$m_{\text{MnO}_2} = \frac{m_{\text{AM}}}{n} \cdot p = \frac{3870}{43} \cdot \frac{60,8}{100} = 54,7 \text{ г}$$

3) Коефіцієнт використання MnO_2

$$K_{\text{вик}} = \frac{Q \cdot q_{\text{MnO}_2}}{m_{\text{MnO}_2}} \cdot 100 = \frac{5,0 \cdot 3,24}{54,7} \cdot 100 = 29,6 \%$$

4) Питома витрата вуглемарганцевої суміші

$$m_{\text{пит}} = \frac{3870 \cdot 100 \cdot 100}{113 \cdot 110 \cdot 566} = 623 \text{ г/А} \cdot \text{год}$$

У розрахунку на один елемент:

$$m_1 = \frac{m}{n} = \frac{623}{43} = 14,5 \text{ г/А} \cdot \text{год}$$

Відповідь: питома витрата вуглемарганцевої суміші – 623 г/(А·год) [13].

Задачі для самостійного розв’язання:

Задача № 11

Сухий марганцево–цинковий елемент типу 1,6 ФМЦ–у–3,2 діаметром 34 мм і висотою 64 мм має масу 105 г. При розряді на опір 10 Ом елемент пропрацював 43 год при середній напрузі 1,10 В. Які питомі характеристики елемента?

Відповідь: 64,5 А·год/л; 35,6 А·год/кг; 71,0 Вт·год/л; 39,2 Вт·год/кг.

Задача № 12

Батарея із 70 марганець–цинкових елементів типу 100 АМГЦ–у–2–0, габаритами 218×138×73 мм має масу 3,35 кг. При її повному розряді на опір 7000 Ом батарея мала середню напругу 78 В. Які питомі характеристики батареї, якщо за час розряду на катоді мідного кулонометра, послідовно увімкненого у електричну схему, виділилось 2,43 г міді?

Відповідь: для батареї 0,933 А·год/л; 0,612 А·год/кг; 72,8 Вт·год/л; 47,7 Вт·год/кг; на 1 елемент 65,2 А·год/л; 42,8 А·год/кг.

Практичне заняття 3. Первинні хімічні джерела струму наливного типу. Резервні хімічні джерела струму. Мідно–окисні елементи.

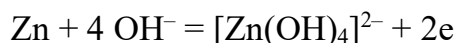
Задача № 13

Робоча поверхня S цинкового електрода мідно–окисного елемента типу МОЕ–250 (номінальна ємність 250 А·год) дорівнює 260 см². цинкові електроди обладнані «індикаторними вікнами» – заглибленнями із заданою товщиною металу, які повинні анодно розчинятись після віддачі елементом певної ємності.

Розв’язання:

Розрахувати товщину індикаторних вікон віддачі 75 % і 100 % номінальної ємності елемента.

1) електродна реакція



2) кількість цинку, що розчиняється при віддачі елементом номінальної ємності,

$$m = k_e \cdot Q = 1,22 \cdot 250 = 305 \text{ г}$$

3) Об’єм цинкового електрода, що розчиняється при віддачі номінальної ємності:

$$V = m/\rho = 305/7,14 = 42,7 \text{ см}^3$$

4) товщина індикаторного вікна, що відповідає 100 % ємності:

$$\delta_1 = V/S = 42,7/260 = 0,164 \text{ см} = 1,64 \text{ мм}$$

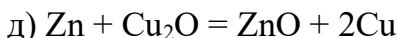
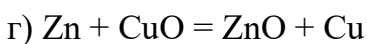
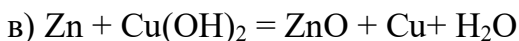
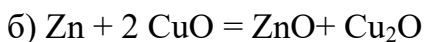
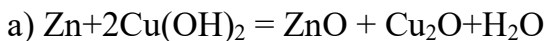
5) товщина індикаторного вікна, що відповідає 75 % ємності:

$$\delta_2 = 0,75 \delta_1 = 1,64 \cdot 0,75 = 1,23 \text{ мм}$$

Відповідь: 1,64 мм; 1,23 мм.

Задача № 14

Електрорушійна сила мідно–окисного елемента, електроліт (5н NaOH), насичений цинкатором дорівнює 0,89 В. Визначити за допомогою термодинамічних розрахунків, яка із реакцій є визначальною:



Розв'язання:

Проведемо розрахунок ЕРС кожної з реакцій:

$$E = -\Delta G / zF; \Delta G = \sum \Delta G_{\text{кін}} - \sum \Delta G_{\text{поч}}$$

а) $\Delta G = -76,05 - 34,98 - 2 \cdot 56,69 + 0 + 2 \cdot 85,3 = -53,81 \text{ ккал}$

$$E = -(-53810 / (2 \cdot 23060)) = 1,17 \text{ В}$$

б) $\Delta G = -76,05 - 34,98 + 0 + 2 \cdot 30,4 = -50,23 \text{ ккал}$

$$E = -(-50230 / (2 \cdot 23060)) = 1,09 \text{ В}$$

в) $\Delta G = -76,05 - 0 - 56,69 + 0 + 85,3 = -47,44 \text{ ккал}$

$$E = -(-47440 / (2 \cdot 23060)) = 1,03 \text{ В}$$

г) $\Delta G = -76,05 + 0 - 0 + 30,4 = -45,65 \text{ ккал}$

$$E = -(-45650 / (2 \cdot 23060)) = 0,99 \text{ В}$$

д) $\Delta G = -76,05 + 0 - 0 + 34,98 = -41,07 \text{ ккал}$

$$E = -(-41070 / (2 \cdot 23060)) = 0,89 \text{ В}$$

Відповідь: Реакція д) ЕРС співпадає із експериментальною.

Задачі для самостійного розв'язування:

Задача № 15

Фактична ємність мідно–окисного елемента МОЕ–250 складає близько 270 А·год. На виготовлення позитивного електрода, що обмежує ємність елемента, використовується активна маса що складається із 100 в.ч. оксиду міді (чистота 92 %) і 11 в.ч. звязуючого.

Яка необхідна наважка активної маси, якщо коефіцієнт використання оксиду міді 97 %. Розрахувати об'єм електроліту густиною 1,2 (216г/л NaOH), якщо коефіцієнт використання лугу 70 %. Основна струмоутворююча реакція.

Відповідь: 500 г, 2,66 л.

Задача № 16

У резервному свинцевому елементі із хлорною кислотою $\text{Pb} \text{ I } \text{HClO}_4 \text{ I } \text{PbO}_2$ на 1 А·год фактичної ємності витрачається близько 20 г 50 % розчину хлорної кислоти. Який коефіцієнт використання хлорної кислоти?

Сумарна реакція: $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 4\text{HClO}_4 = 2\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Відповідь: 75 %.

Задача № 17

В одному із резервних елементів $\text{Zn} \text{ I } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ I } \text{PbO}_2$ електролітом є 36% розчин сірчаної кислоти (467 г/л) із спеціальними добавками.

Розрахувати об'єм електроліту для елемента ємністю 8,5 А·год, якщо коефіцієнт використання сірчаної кислоти при розряді дорівнює 44 %. Сумарна реакція $\text{Zn} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Відповідь: 151,4 мл.

Задача № 18

Резервна 18–елемента послідовно сполучена батарея **Mg I NaCl I CuCl** має ємність 1,5 А·год. Середній коефіцієнт використання однохлористої міді при розряді батареї дорівнює 60 %. Яка кількість однохлористої міді (без урахування втрат) необхідно для виготовлення позитивних електродів батареї?

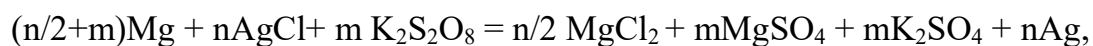
Сумарна елементарна реакція $\text{Mg} + 2\text{CuCl} = \text{MgCl}_2 + 2\text{Cu}$

Відповідь: 166,5 г.

Задача № 19

У резервному магнієвому елементі змішаної деполяризації **Mg I NaCl I AgCl, K₂S₂O₈** у якості позитивної активної маси використана суміш 23,3 в.ч. хлориду срібла і 76,7 в.ч. персульфату калію (без врахування звязуючого). На батарею із 15 послідовно сполучених елементів витрачено 232 г суміші хлориду срібла і персульфату калію. Який коефіцієнт використання персульфату калію, якщо фактична ємність батареї складає 2,65 А·год, а коефіцієнт використання хлориду срібла при розряді 98 %. Яка доля хлориду срібла і персульфату калію у струмоутворюючій реакції?

Струмоутворююча реакція:



де n і m – коефіцієнти, що залежать від вмісту хлориду срібла і персульфату калію в активній масі і від режиму розряду.

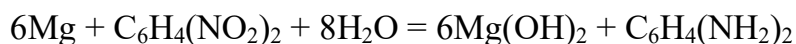
Відповідь: $K_{\text{вик}}=84,5 \%$, хлориду срібла 24,9 % і персульфату калію 75,1 %.

Задача № 20

У сухому магнієвому елементі у якості позитивної активної речовини використано мета–динітробензол (ДНБ). Для її формування 2 в.ч. ДНБ змішували 1 в.ч. графіту і на 100 в.ч. такої суміші додавалось 3 в.ч. хромату барію. Агломерат на маса формувалась із 2 в.ч. такої суміші і 3 в.ч. електроліту. Розрахувати коефіцієнт використання ДНБ в елементі, якщо його агломерат на маса 47 г, а ємність 18 А·год. Електрохімічна система:



Повна елементна реакція:

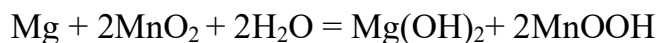


Відповідь: 77,2 %

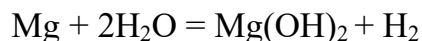
Задача № 21

У дослідному магнієвому елементі сухого типу **Mg | MgBr₂ | MnO₂** доля магнію на електрохімічний процес складає 55 %, на корозію 45 %. Який об'єм водню виділиться із 20–елементної батареї, що розряджається струмом 200 мА?

Реакція розряду:



Реакція корозії:



Відповідь: 32,9 л/добу.

Практичне заняття 4. Паливні елементи

Задача № 22

Сухий повітряно–марганцево–цинковий елемент ємністю $Q=150 \text{ А} \cdot \text{год}$, обмежувачем ємності якого являється позитивний електрод, містить позитивної агломератної маси $m_{\text{ам}} = 521 \text{ г}$. вихідна вугле–марганцева суміш складається з 35 % марганцевої руди (містить 90 % MnO_2) 45 % графіту і 20 % активованого вугілля. На 100 г вуглемарганцевої суміші беруть 15,0 г NH_4Cl та на 100 г отриманої сухої суміші – 35,0 г електроліту.

Яка частина MnO_2 і кисню повітря у струмоутворюючому процесі елемента, якщо коефіцієнт використання MnO_2 дорівнює 60 %? Яка питома витрата агломератної маси на одиницю знімаємої ємності?

Розв'язання:

1) Відсотковий вміст MnO_2 в позитивній активній масі:

$$p = 90 \cdot \frac{35 \cdot 100 \cdot 100}{100 \cdot 115 \cdot 135} = 20,3 \%$$

2) Кількість MnO_2 в одному елементі

$$m_{\text{MnO}_2} = m_{\text{ам}} \cdot p = 521 \cdot \frac{20,3}{100} = 105,8 \text{ г}$$

3) Ємність, яка отримується з елемента за рахунок окислення MnO_2

$$Q_1 = \frac{m_{\text{MnO}_2} \cdot K_{\text{вик}}}{q_{\text{MnO}_2}}$$

Електрохімічний еквівалент MnO_2 рівний

$$K_{\text{MnO}_2} = \frac{M_{\text{MnO}_2}}{z \cdot F} = \frac{89,64}{1 \cdot 26,8} = 3,24 \text{ г/А} \cdot \text{год}$$

Звідси

$$Q_1 = \frac{105,8 \cdot 60}{3,24 \cdot 100} = 19,6 \text{ А} \cdot \text{год}$$

4) Частка MnO_2 в струмоутворюючому процесі

$$\Delta_{\text{MnO}_2} = \frac{Q_1}{Q} = \frac{19,6}{150} \cdot 100 = 13,05 \%$$

6) Частка ємності, яку отримуємо за рахунок кисню повітря

$$\Delta_{\text{O}_2} = 100 - \Delta_{\text{MnO}_2} = 100 - 13,05 = 86,95 \%$$

7) Питома витрата агломератної маси

$$m = \frac{521}{150} = 3,47 \text{ г/А} \cdot \text{год}$$

Відповідь: Частка ємності за рахунок двоокису марганцю – 13,05 %, кисню повітря – 86,95 %.

Задача № 23

Воднево–кисневий паливний елемент реалізовано у розчині 5 М H_2SO_4 при $T=333 \text{ К}$. Обидва електроди виготовлені з використанням монодисперсного платиного каталізатора, нанесеного на вуглецеву основу. Форму частинок платини задати сферичною, радіуси частинок на аноді і катоді доівноють 3 та 5 нм відповідно. Загрузка на аноді – $0,5 \text{ мг Pt} \cdot \text{см}^{-2}$, на катоді – $1,0 \text{ мг Pt} \cdot \text{см}^{-2}$ геометричної поверхні. Геометрична поверхня електродів – 10 см^2 . Використовується режим перемішування, що виключає дифузійні обмеження. Струми обміну водневої і кисневої реакцій складають 1,8 та $0,7 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ істинної поверхні платини. Робоча густина струму $i=5 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ геометричної поверхні

електродів. Наскільки зміниться потужність такого паливного елемента через 1000 год роботи, якщо рочинення платини на катоді відбувається із швидкістю $0,001 \text{ нг} \cdot \text{год}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ (у розрахунку на істинну поверхню)? Зміною стану частинок на аноді можна знехтувати. Гуситна платини $\rho = 21,5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Вважати, що омічні втрати визначаються виключно опором розчину (товщина шару 1 мм, питома електропровідність розчину – $0,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Коефіцієнти переносу α для сповільнених одноелектронних стадій обох реакцій прийняти рівними 0,5. Стандартні потенціали систем $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ і H^+/H_2 при температурі 333 К прийняти рівними 1,23 та 0,00 В відповідно.

Розв'язання:

Потужність паливного елемента можна розрахувати за формулою:

$$N = U \cdot I.$$

Зміна потужності буде відбуватись за рахунок втрати активності платинового каталізатора, і як наслідок – зміни перенапруги анодної і катодної реакцій. Сила струму, що проходить через елемент, складає

$$I = i \cdot S = 5 \cdot 10 = 50 \text{ А}.$$

Напруга елемента складає

$$U = E_k - \eta_k - (E_a + |\eta_a|) - I \cdot R_{\text{ом}},$$

де $R_{\text{ом}}$ – опір розчину електроліту, розраховується за формулою

$$R_{\text{ом}} = \rho(l/S) = (1/\chi) \cdot (l/S)$$

в якій ρ – питомий опір розчину, обернено пропорційний електропровідності розчину χ ; l – товщина шару розчину; S – площа електрода.

Зміна потужності може бути розрахована через зміну напруги на елементі на початку U_1 та через 1000 годин роботи U_2 :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = (E_{k2} - \eta_{k2} - (E_{a2} + |\eta_{a2}|) - I \cdot R_{om2}) - (E_{k1} - \eta_{k1} - (E_{a1} + |\eta_{a1}|) - I \cdot R_{om1}).$$

Рівноважні потенціали та електрохімічна перенапруга на аноді за час роботи не зміняться, омичний опір також, тому можна записати

$$\Delta U = -\eta_{k2} + \eta_{k1}.$$

На катоді при роботі елемента буде відбуватись руйнування платини і за рахунок цього зміниться дійсна густина струму.

Маса платини на катоді $1 \cdot 10^{-3} \cdot 10 = 1 \cdot 10^{-2}$ г.

Маса платини у кульці діаметром 5 нм:

$$m = V \cdot \rho = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \rho$$

$$m_5 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (2,5 \cdot 10^{-7})^3 \cdot 21,5 = 1,4 \cdot 10^{-18} \text{ г}$$

Кількість кульок каталізатора:

$$n_5 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ г} / 1,4 \cdot 10^{-18} \text{ г} = 3,6 \cdot 10^{15} \text{ шт}$$

Площа поверхні платинових кульок (реальна поверхня електрода):

$$S_5 = 4 \pi r^2 \cdot n_5 = 4 \cdot 3,14 \cdot (2,5 \cdot 10^{-7})^2 \cdot 3,6 \cdot 10^{15} = 2826 \text{ см}^2$$

Зменшення маси платини на катоді за 1000 год роботи елемента:

$$\Delta m = 1000 \cdot 0,001 \cdot 10^{-9} \cdot 2826 = 2,83 \cdot 10^{-6} \text{ г}$$

Маса платини після роботи:

$$m_{1000} = 5 \cdot 10^{-3} - 2,83 \cdot 10^{-6} = 4,997 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

Кількість кульок каталізатора після 1000 год роботи елемента

$$n_5 = 4,997 \cdot 10^{-3} \text{ г} / 1,4 \cdot 10^{-18} \text{ г} = 3,57 \cdot 10^{15} \text{ шт}$$

Маса платини у кульці діаметром 5 нм після 1000 год роботи

$$m_5 = 4/3 \cdot 3,14 \cdot (2,5 \cdot 10^{-7})^3 \cdot 21,5 = 1,4 \cdot 10^{-18} \text{ г}$$

Реальна поверхня катода після 1000 год роботи

$$S_5 = 4 \pi r^2 \cdot n_5 = 4 \cdot 3,14 \cdot (2,5 \cdot 10^{-7})^2 \cdot 3,57 \cdot 10^{15} = 2802 \text{ см}^2$$

Електрохімічна перенапруга на катоді до і після 1000 год роботи:

$$\begin{aligned} \eta_{k1} &= a + b \lg i_k = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln i_k = \frac{2.303 \cdot 8.314 \cdot 333}{0.5 \cdot 1 \cdot 96500} \lg(0.7 \cdot 10^{-3}) + \\ &+ \frac{2.303 \cdot 8.314 \cdot 333}{0.5 \cdot 1 \cdot 96500} \lg\left(\frac{5}{2826}\right) = 0,132 \cdot (-3,15) + 0,132 \cdot (-2,75) = 0,416 + 0,363 = \\ &= 0,779 \text{ В}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \eta_{k2} &= a + b \lg i_k = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln i_k = \frac{2.303 \cdot 8.314 \cdot 333}{0.5 \cdot 1 \cdot 96500} \lg(0.7 \cdot 10^{-3}) + \\ &+ \frac{2.303 \cdot 8.314 \cdot 333}{0.5 \cdot 1 \cdot 96500} \lg\left(\frac{5}{2802}\right) = 0,132 \cdot (-3,15) + 0,132 \cdot (-2,748) = 0,416 + 0,363 = \\ &= 0,778 \text{ В}. \end{aligned}$$

Тоді

$$\Delta U = -0,778 + 0,779 = 0,001 \text{ В}.$$

Отже, за 1000 год роботи напруга елемента збільшиться на 1 мВ, що при робочому струмі елемента збільшить потужність на $0,001 \cdot 50 = 0,05 \text{ Вт}$.

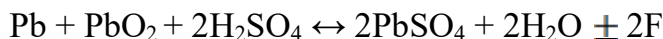
Відповідь: потужність зросте на 0,05 Вт.

Практичне заняття 5. Свинцеві кислотні акумулятори

Задача № 24

Густина розчину сірчаної кислоти в зарядженому акумуляторі d_z повинна дорівнювати 1,28 (концентрація 36,87 % за масою); в розрядженому акумуляторі $d_p=1,10$ (концентрація 14,35 %). Скільки електроліту потрібно залити в повністю розряджений акумулятор з фактичною ємністю $Q_{\text{факт}} = 120 \text{ А} \cdot \text{год}$, щоб зміна густини його електроліту в процесі заряду–розряду знаходилось у вказаних межах? Який буде при цьому коефіцієнт використання H_2SO_4 ?

Розв'язання:



Згідно із сумарною реакцією, при проходженні одного фарадея (1 F) у ході зарядки акумулятора буде витрачено 1 моль H_2O і виділиться 1 моль H_2SO_4 . Звідси еквіваленти цих речовин:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{H}_2\text{O}}/zF = 18,0/(1 \cdot 26,8) = 0,672 \text{ г/А} \cdot \text{год};$$

$$K_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M_{\text{H}_2\text{SO}_4}/zF = 98,1/(1 \cdot 26,8) = 3,66 \text{ г/А} \cdot \text{год}.$$

2) Розрахуємо зміну вмісту компонентів в електроліті акумулятора в ході його зарядки. Витратиться води

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = q_{\text{H}_2\text{O}} \cdot Q_{\text{факт}} = 0,672 \cdot 120 = 80,5 \text{ г}$$

виділиться сірчаної кислоти

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = q_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot Q_{\text{факт}} = 3,66 \cdot 120 = 440 \text{ г}$$

3) Позначимо масу електроліту в розрядженому акумуляторі m_1 . Тоді кількість H_2SO_4 у електроліті розрядженого акумулятора дорівнює

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = m_1 \cdot 14,35/100 ,$$

а вміст H_2O

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_1 \cdot 85,65/100 .$$

У електроліті зарядженого акумулятора вміст H_2SO_4 рівний:

$$m'_{\text{H}_2\text{SO}_4} = (m_1 \cdot 0,1435 + m_{\text{H}_2\text{SO}_4}) ,$$

а кількість H_2O

$$m'_{\text{H}_2\text{O}} = (m_1 \cdot 0,8565 - m_{\text{H}_2\text{O}}) .$$

Склад електроліту зарядженого акумулятора відповідає співвідношенню:

$$\frac{m'_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m'_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_1 \cdot 0,1435 + 440}{m_1 \cdot 0,8565 + 80,5} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{36,87}{63,13}$$

Звідси $m_1 = 1365$ г.

Об'єм електроліту розрядженого акумулятора:

$$V_p = \frac{m_1}{d_p} = \frac{1365}{1,10} = 1240 \text{ мл}$$

Маса електроліту зарядженого акумулятора:

$$m_2 = m_1 - m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1365 - 80,5 + 440 = 1724,5 \text{ г}$$

Об'єм електроліту розрядженого акумулятора

$$V_3 = \frac{m_2}{d_3} = \frac{1724,5}{1,28} = 1346 \text{ мл}$$

4) Визначаємо коефіцієнт використання сірчаної кислоти, розраховуємо як відношення кількості кислоти, яка бере участь в електрохімічному процесі, до загальної кількості кислоти в електроліті зарядженого акумулятора:

$$K_{\text{вик}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_1 \cdot 0,1435 + m_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \cdot 100 = \frac{440}{1365 \cdot 0,1435 + 440} \cdot 100 = 69,2 \quad \%$$

Відповідь: коефіцієнт використання H_2SO_4 – 69,2 %.

Задачі для самостійного розв’язування:

Задача № 25

У якості позитивної активної маси для електродів свинцевого акумулятора використана маса наступного складу: 100 кг «свинцевого порошку» (який містить 60 % PbO , решта – металічний свинець); 19,9 кг розчину H_2SO_4 і води.

Скільки пасти необхідно для виготовлення позитивних електродів ємністю кожний по 120 А·год, якщо $K_{\text{вик}}$ свинцю в активній масі 60 %, втрати пасти при виготовленні 0,7 %? Яка питома витрата «свинцевого порошку» на 1 А·год ємності акумуляторів? Основна електродна реакція?

Відповідь: 97,6 кг; 6,78 г/А·год.

Задача № 26

Негативна маса для електродів свинцевих акумуляторів має наступний склад: 100 кг «свинцевого порошку» (який містить 60% PbO , решта – металічний свинець); 23,1 кг розчину H_2SO_4 , води, розширювача та інших компонентів.

Скільки пасти необхідно закласти у негативні електроди, щоб вони мали фактичну ємність 140 А·год (коефіцієнт використання свинцю 65%). Напишіть основну і побічну електродні реакції?

Відповідь: 1072 г.

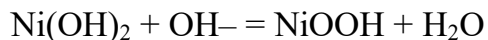
Практичне заняття 6. Лужні нікель–залізні акумулятори

Задача № 27

Електродна ламель лужного акумулятора із 7,5 г активної маси позитивного електрода, яка складається із $\text{Ni(OH)}_2 \cdot 1/4 \text{H}_2\text{O}$, графіту і розчинів гідроксидів барію, калію і солярного масла має фактичну розрядну ємність 0,96 А·год. Розрахувати коефіцієнт використання гідроксиду нікелю (II), якщо активна маса містить 75,2 % $\text{Ni(OH)}_2 \cdot 1/4 \text{H}_2\text{O}$.

Розв'язання:

Реакція:



$$K_{\text{ex}} = 972,2 / (1 \cdot 26,8) = 3,63 \text{ г/А} \cdot \text{год}$$

Кількість гідроксиду нікелю у ламелі:

$$m_{\text{Ni(OH)}_2} = 7,5 \cdot 0,752 = 5,64 \text{ г.}$$

Теоретична ємність ламелі:

$$Q_{\text{T}} = 5,64 / 3,63 = 1,55 \text{ А} \cdot \text{год}$$

Коефіцієнт використання

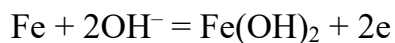
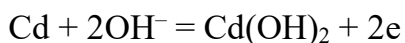
$$K_{\text{вик}} = 0,96 / 1,55 \cdot 100\% = 62,0 \%$$

Відповідь: 62,0 %.

Задача № 28

Негативний електрод лужного акумулятора із кадмієво–залізною активною масою, що містить 38,38 % загального кадмію і 39,2 % загального заліза, повинен мати фактичну ємність 2,5 А·год.

Якою має бути наважка активної маси якщо $K_{\text{вик}}(\text{кадмію})$ 60 %, а заліза – 31 %? Яка частка кожного металу в струмоутворенні?



Електрохімічні еквіваленти:

$$K_{\text{ех кадм}} = 112,4/2/26,8 = 2,10 \text{ г/А} \cdot \text{год}$$

$$K_{\text{ех зал}} = 55,85/2/26,8 = 1,042 \text{ г/А} \cdot \text{год}$$

Питомі ємності

$$\sigma_{\text{Cd}} = 1 / 2,1 = 0,476 \text{ А} \cdot \text{год/г}$$

$$\sigma_{\text{Fe}} = 1/1,042 = 0,96 \text{ А} \cdot \text{год/г}$$

Фактична величина питомої ємності для суміші

$$\sigma_{\text{сум}} = 0,476 \cdot 0,388 \cdot 0,6 + 0,96 \cdot 0,392 \cdot 0,31 = 0,111 + 0,117 = 0,228 \text{ А} \cdot \text{год/г}$$

$$m_{\text{а.м.}} = 2,5/0,228 = 10,95 \text{ г}$$

Частка кожного компонента:

$$p_{\text{Cd}} = 0,111 / 0,228 = 0,487$$

$$p_{\text{Fe}} = 1 - 0,487 = 0,513$$

Відповідь: частка кадмію 48,7 %, заліза – 51,3 %.

Задача № 29

Кадмієво–залізна активна маса для електродів лужних акумуляторів виготовлена змішуванням 100 кг CdO, 118 кг Fe₃O₄ і 6,5 кг солярового масла.

Скільки такої маси потрібно для негативного електрода, який повинен мати $Q_{\text{факт}} = 30 \text{ А} \cdot \text{год}$, якщо при подібному складі маси $K_{\text{вик}}$ кадмію рівний 62 %, а $K_{\text{вик}}$ заліза – 30 %? Яка частина окремих компонентів активної маси у струмовизначаючому процесі?

Розв'язання:

1) Електрохімічний еквівалент для активних компонентів електродної маси рівні:

$$K_{\text{CdO}} = M_{\text{CdO}} / zF = 128,4 / (2 \cdot 26,8) = 2,4 \text{ г/А} \cdot \text{год};$$

$$K_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = M_{\text{Fe}_3\text{O}_4} / nzF = 231,5 / 3 \cdot 2 \cdot 26,8 = 1,44 \text{ г/А} \cdot \text{год},$$

де n – число атомів металу в молекулі активної речовини; z – зміна валентності кожного атому металу у сформованому електроді.

2) Визначимо питому ємність σ активних речовин. Теоретичне значення ємності для окремих компонентів суміші:

$$\sigma_{\text{CdO}} = 1 / K_{\text{CdO}} = 1 / 2,4 = 0,417 \text{ А} \cdot \text{год/г};$$

$$\sigma_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1 / K_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1 / 1,44 = 0,694 \text{ А} \cdot \text{год/г}$$

Фактична величина σ для активної маси дорівнює сумі ємностей окремих компонентів на 1 г маси:

$$\sigma_{\text{м}} = \sigma_{\text{CdO}} \cdot p_{\text{CdO}} \cdot K_{\text{вик}}(\text{CdO}) + \sigma_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot p_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot K_{\text{вик}}(\text{Fe}_3\text{O}_4)$$

(значення $K_{\text{вик}}$ чисельно рівні незалежно від того, розраховують його на метали чи на його оксиді).

$$p_{\text{CdO}} = 100/(100+118+6,5) = 100/224,5 = 0,445;$$

$$p_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 118/224,5 = 0,525;$$

$$\sigma_{\text{м}} = 0,417 \cdot 0,445 \cdot 0,62 + 0,694 \cdot 0,525 \cdot 0,30 = 0,115 + 0,109 = 0,224 \text{ А} \cdot \text{год/г}$$

3) необхідна кількість активної маси для електрода:

$$m_{\text{а.м}} = Q_{\text{факт}}/\sigma_{\text{м}} = 30/0,224 = 134 \text{ г}$$

4) Доля кадмію і заліза в утворенні струму:

$$\Delta_{\text{Cd}} = 0,115/0,224 = 0,513;$$

$$\Delta_{\text{Fe}} = 1 - 0,513 = 0,487.$$

Відповідь: частка кадмію 51,3 %, заліза – 48,7 %.

Задачі для самостійного розв'язування:

Задача № 30

Розрядна ємність окисно–нікелевого електрода лужного акумулятора повинна дорівнювати 1,5 А·год. Позитивна електродна маса вміщує 45,6 % нікелю у перерахунку на метал, $K_{\text{вик}}$ нікелю = 60 %. Яку кількість активної маси необхідно закласти в електрод. Реакція?

Відповідь: 12 г.

Задача № 31

Окисно–нікелевий електрод лужного акумулятора вміщує 16,2 г активної маси. В активній масі 47,2 % нікелю в перерахунку на метал. $K_{\text{вик}} = 63 \%$. Розрахувати ємність електрода.

Відповідь: 2,2 А·год.

Задача № 32

У розрядженому окисно–нікелевому електроді який віддав ємність 3,74 А·год. Виявлено 11,9 г загального нікелю і 0,88 г активного кисню. Якій формулі оксиду відповідає заряджена і розряджена форма електрода?

Відповідь: $\text{NiO}_{1.721}$ $\text{NiO}_{1.615}$

Задача № 33

Електродна ламель містить 7,0 г активної маси із вмістом заліза 69,8 %, віддала ємність 1,18 А·год. Який коефіцієнт викор заліза?

Відповідь: 25,2 %.

Задача № 34

Негативний електрод нікель–залізного акумулятора повинен мати ємність 3,2 А·год. Активна маса містить 70,2 % загального заліза. $K_{\text{вик}}$ заліза 25 %. Яка кількість активної маси повинна бути в електроді?

Відповідь: 19,0 г.

Задача № 35

Залізний електрод лужного акумулятора вміщує 22,8 г активної маси. До її складу входить 69,3 % заліза. $K_{\text{вик}}$ заліза =23 %. Визначити ємність електрода?

Відповідь: 3,49 А·год.

Задача № 36

Негативний електрод, що містить кадмій 7,2 г активної маси, вміст кадмію 79,2 % має розрядну ємність 1,7 А·год. Який коефіцієнт використання кадмію?

Відповідь: 62,6 %

Задача № 37

Кадмієва активна маса вміщує 78,5 % загального кадмію, $K_{\text{вик}}=65$ %. Яку кількість активної маси необхідно закласти в електрод для отримання 2,5 А·год ємності?

Відповідь: 10,7 г.

Задача № 38

Негативний електрод лужного акумулятора вміщує 18,2 г кадмієвої маси із 80,1 % загального кадмію, $K_{\text{вик}}=63$ %. Яка розрядна ємність електрода?

Відповідь: 4,37 А·год.

Задача № 39

Негативний електрод із залізо кадмієвої активної маси, яка складається із 57,8 % кадмію та 21,3 % заліза. Із коефіцієнтами використання 65 та 18 % відповідно. Яка частка кожного компонента у струмоутворенні? Яка ємність електрода із 10,2 г активної маси?

Відповідь: Частка кадмію – 82,9 %, заліза – 17,1 %, 2,2 А·год.

Практичне заняття 7. Лужні нікель–цинкові акумулятори

Задача № 40

Цинковий електрод нікель цинкового акумулятора, містить 4,75 г загального цинку і має розрядну ємність 2,82 А·год. При повному розряді електрода 97 % загального цинку переходить у металічний стан (0,97). Після періоду бездіяльності при підвищеній температурі електрод віддав ємність 1,54 А·год. Аналіз активної маси показав вміст активного цинку 1,53 г. Який саморозряд цинкового анода? Яка частка саморозряду пов'язана із корозією металічного цинку, а яка із погіршенням характеристик активної маси?

Розв'язання:

Саморозряд цинкового електрода:

$$1) C_p = (2,82 - 1,54) / 2,82 \cdot 100 \% = 45,4 \%$$

2. Кількість металічного цинку, що залишилась у розрядженому електроді при циклуванні:

$$m_{Zn} = 4,75 \cdot 0,97 - 1,22 \cdot 2,82 = 1,16 \text{ г}$$

3. Втрата ємності при зберіганні за рахунок зниження електрохімічної активності електродної маси:

$$\Delta Q = 1,63 - 1,16 / 1,22 = 0,303 \text{ А} \cdot \text{год}$$

4. Частка саморозряду за рахунок зниження електрохімічної активності електродної маси:

$$C_{p \text{ а.м.}} = 0,303 / (2,82 - 1,54) = 0,237$$

5. Частка саморозряду за рахунок корозії цинку:

$$C_{p \text{ кор. Zn}} = 1 - 0,237 = 0,763.$$

Відповідь: Частка саморозряду за рахунок зниження електрохімічної активності електродної маси – 0,237, Частка саморозряду за рахунок корозії цинку – 0,763.

Задача № 41

Розрахувати коефіцієнт дифузії цинкат іона через сепаратор. Розчин КОН 10н, різниця концентрації іонів цинку 25 г/л. Товщина сепаратора 120 мкм. Площа сепаратора 6 см². Температура 20 °С. Струм 5,0 мА.

Розв'язання:

Коефіцієнт дифузії цинкат–іона згідно із законом Фіка:

$$\frac{\partial m}{\partial \tau} = \frac{SD}{\delta} \Delta C,$$

$$\frac{\partial m}{\partial \tau} = Iq.$$

Звідки:

$$D = \frac{Iq\delta}{S\Delta C}.$$

Якщо питома ємність у г/А·год; товщина у мкм; концентрація у г/л, струм у мА, площа у см², то:

$$D = \frac{Iq\delta \cdot 10^{-7}}{S\Delta C \cdot 3,6}$$

Підставивши значення:

$$D = \frac{5 \cdot 1,22 \cdot 120 \cdot 10^{-7}}{6 \cdot 25 \cdot 3,6} = 1,36 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$$

Відповідь: $1,36 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

Задачі для самостійного розв'язування:

Задача № 42

Цинковий електрод виготовлений із суміші, яка вміщує 7,1 г оксиду цинку. Після циклування 97 % оксиду цинку переходить у металічний стан. Електрод має ємність 3,27 А·год. Після тривалої бездіяльності електрод віддав ємність 2,02 А·год. Розряджена маса такого електрода містила 1,96 г металічного цинку. Розрахувати частку саморозряду за рахунок корозії і зниження активності металічного електрода.

Відповідь: За рахунок корозії – 72,5 %, за рахунок зниження активності – 27,5 %.

Задача № 43

При тривалому зберіганні заряджених окисно–нікелевих електродів при розкладанні активної речовини виділилось 102 мл кисню (н.у.). середня розрядна ємність після періоду простою 1,76 А·год. Вміст загального нікелю в одному електроді 7,400 г, а кількість активного кисню 0,585 г. При циклуванні таких же електродів без періоду простою. Кількість активного кисню на один електрод 0,461 г. Розрахувати величину саморозряду електродів.

Відповідь: 0,905 А·год, за рахунок розкладу – 54 %, за рахунок зменшення активності – 46 %.

Задача № 44

Розрахувати коефіцієнт дифузії цинкату через целофанову мембрану 10 н розчин КОН, що містить 1 г–екв цинку, товщина мембрани 60 мкм, площа 4 см², напруга на комірці 0,20 В , сила струму 9,8 мА.

Відповідь: $1,52 \cdot 10^{-7}$ см²/с.

Задача № 45

Нікель цинковий акумулятор з площею електродів 300 см^2 . Сепаратор 180 мкм . При розряді струмом 200 мА , градієнт концентрації іонів цинку $0,45 \text{ н}$. коефіцієнт дифузії цинкат іонів $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. з якою швидкістю відбувається розпад цинкату в електроліті.

Відповідь: $125,5 \text{ мг/год}$ оксиду цинку.

Задача № 46

Акумулятори з електродами площею $56 \times 28 \text{ мм}$, мають ємність $0,8 \text{ А} \cdot \text{год}$. Електроди розділені сепаратором 180 мкм , коефіцієнт дифузії іонів $8 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. електроліт $0,1 \text{ г/л}$ нітрат калію і $0,1 \text{ г/л}$ нітрит калію, градієнт концентрації $0,1 \text{ г/л}$. Розрахувати саморозряд за півроку (183 дні.)

Відповідь: $14,6 \%$.

Практичне заняття 8. Срібно–цинкові (СЦ) лужні акумулятори

Задачі для самостійного розв’язування:

Задача № 47

Заряд срібно–цинкового акумулятора типу СЦ–50 струмом $6,0 \text{ А}$ тривав $10 \text{ год } 20 \text{ хв}$, з них $3 \text{ год } 45 \text{ хв}$ при напрузі $1,62 \text{ В}$, інший час при $1,95 \text{ В}$. При наступному розряді струмом 5 А акумулятор пропрацював $12 \text{ год } 20 \text{ хв}$, з них $1 \text{ год } 25 \text{ хв}$ при напрузі $1,75 \text{ В}$, інший час при напрузі $1,51 \text{ В}$.

Яка віддача акумулятора за струмом і енергією?

Відповідь: за струмом $99,5 \%$, за енергією $83,6 \%$.

Задача № 48

Обмежувачем ємності срібно–цинкового акумулятора, що має фактичну розрядну ємність $8,0 \text{ А} \cdot \text{год}$, є срібний електрод. Коефіцієнт використання срібла при розряді електрода дорівнює 60% (при розрахунку на зміну валентності, рівну 2). Яку наважку срібного порошку необхідно взяти для виготовлення електрода?

Відповідь: $26,8 \text{ г}$.

Задача № 49

Срібний електрод СЦ–акумулятора важить $4,3 \text{ г}$ (без струмопідводу). Коефіцієнт використання срібла у розрахунку на зміну валентності рівну 2, складає 60% . Яку розрядну ємність має електрод?

Відповідь: $1,28 \text{ А} \cdot \text{год}$.

Задача № 50

Срібний електрод СЦ–акумулятора, що вміщує $6,27 \text{ г}$ металічного срібла (без струмовідводу), віддав ємність $1,98 \text{ А} \cdot \text{год}$. Чому дорівнює коефіцієнт використання срібла у розрахунку на зміну валентності, що дорівнює 1 і 2? Напишіть відповідні електродні реакції?

Відповідь: $K_{\text{вик}1} = 127,1 \%$; $K_{\text{вик}2} = 63,5 \%$.

Задача № 51

Намазний цинковий електрод СЦ–акумулятора вміщує $5,67 \text{ г}$ негативної активної маси; фактична ємність електрода $2,22 \text{ А} \cdot \text{год}$. Активна маса виготовлялась змішуванням 100 ч сухої суміші із 20 ч звязуючого. Суха суміш у свою чергу була приготована із 25% цинкового пилу (що містив 10% оксиду цинку) і 75% оксиду цинку.

Розрахуйте коефіцієнт використання цинку в електроді? Напишіть основну електродну реакцію.

Відповідь: $K_{\text{вик}} = 67,6 \%$.

Практичне заняття 9. Сучасні акумулятори. Літій – іонні акумулятори

Задача № 52

Які матеріали (з яким розміром частинок – 1 мкм, 10 мкм, 100 мкм) будуть реально придатні для літій–іонних акумуляторів, якщо коефіцієнт дифузії іонів літію у твердій фазі дорівнює 10^{-11} см²/с. Розрахуйте орієнтовний час заряду кобальтату літію LiCoO₂ із середнім розміром частинок 8 мкм. Які матеріали повинні використовуватись у літєвих джерелах струму, якщо коефіцієнт дифузії іонів літію у твердій фазі дорівнює 10^{-14} см²/с?

Запишіть можливі процеси на електродах і сумарну реакцію у літій–іонному акумуляторі з кобальтатом літію в якості позитивного електрода і графітом у якості негативного електрода при його розряді та заряді.

Розв’язання:

Враховуючи, що час заряду літій–іонного акумулятора можна оцінити за формулою:

$$\tau = d^2/D,$$

де d – розмір зерна, D – коефіцієнт дифузії іонів літію у твердій фазі, розраховуємо час заряду електрода (акумулятора) для твердих частинок із різними розмірами.

Для частинок 1 мкм:

$$\tau = (1 \cdot 10^{-6})^2 / (10^{-11} \cdot 10^{-4}) = 10^3 \text{ с} = 16,7 \text{ хв} - \text{матеріал придатний.}$$

Для частинок 10 мкм:

$$\tau = (10 \cdot 10^{-6})^2 / (10^{-11} \cdot 10^{-4}) = 10^5 \text{ с} = 27,8 \text{ год} - \text{матеріал може бути використаний.}$$

Для частинок 100 мкм:

$$\tau = (100 \cdot 10^{-6})^2 / (10^{-11} \cdot 10^{-4}) = 10^7 \text{ с} = 2777,8 \text{ год} - \text{матеріал не придатний.}$$

Для кобальтату літію LiCoO_2 із середнім розміром частинок 8 мкм час заряду складе:

$$\tau = (8 \cdot 10^{-6})^2 / (10^{-11} \cdot 10^{-4}) = 64 \cdot 10^3 \text{ с} = 17,8 \text{ год.}$$

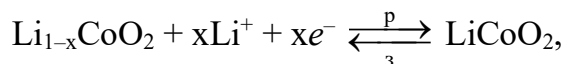
Якщо коефіцієнт дифузії іонів літію буде $10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$, у літієвих джерелах струму повинні використовуватись наноматеріали, наприклад із середнім розміром частинок 10 нм або 100 нм:

$$\tau = (10 \cdot 10^{-9})^2 / (10^{-14} \cdot 10^{-4}) = 10^2 \text{ с} = 1,67 \text{ хв};$$

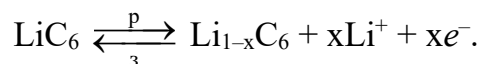
$$\tau = (100 \cdot 10^{-9})^2 / (10^{-14} \cdot 10^{-4}) = 10^4 \text{ с} = 2,78 \text{ год.}$$

При розряді та заряді на електродах протікають процеси, пов'язані з частковою інтеркаляцією/деінтеркаляцією іонів літію.

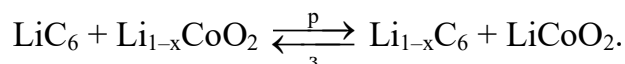
На позитивному електроді:



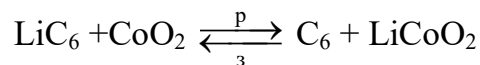
на негативному:



Сумарна реакція:



При повній інтеркаляції/деінтеркаляції йонів літію сумарна реакція записується наступним чином:



Відповідь: 17,8 год.

Задача № 53

Негативний електрод літій-іонних наноаккумуляторів, розроблених компанією «Toshiba» (Японія), виготовлений із нанокристалів титанату літію $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ і здатний поглинати до 80 % ємності за 6 хвилин. Завдяки своїй надшвидкій зарядці цей тип акумуляторних батарей отримав назву SCiB (Super Charge ion Battery) і може бути рекомендований для використання у електромобілях. Оцініть розмір наночастинок титанату літію, якщо коефіцієнт дифузії катіонів літію в твердій фазі $10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$.

Напишіть можливі процеси на електродах і сумарну реакцію в літій-іонному акумуляторі при його розряді та заряді. У якості матеріалу катода розгляньте один із літійованих оксидів перехідних металів LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 .

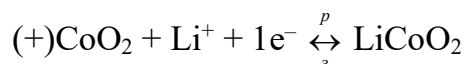
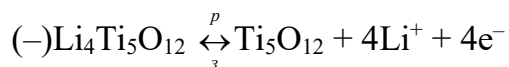
Розв'язання:

Запишемо електрохімічну систему літій-іонного акумулятора:

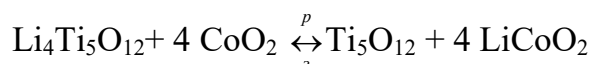


ЕК – етиленкарбонат, ДЕК – диетиленкарбонат – органічні розчинники

Запишемо процеси на електродах для повної деінтеркаляції/ інтеркаляції літію



Сумарний електрохімічний процес:



Час заряду акумулятора можна оцінити за формулою:

$$\tau = d^2 / D,$$

де d – розмір частинок твердої фази, D – коефіцієнт дифузії катіонів літію Li^+ у твердій фазі. Тоді розмір частинок:

$$d = \sqrt{\tau \cdot D}$$

$$d = \sqrt{6 \cdot 60 \cdot 10^{-13}} = \sqrt{36 \cdot 10^{-12}} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ см} = 6 \cdot 10^{-8} \cdot 10^9 = 60 \text{ нм}$$

Відповідь: Розмір частинок титанату літію – 60 нм.

Запитання для підготовки до екзамену з дисципліни

Технічна електрохімія 2 «Хімічні джерела струму»

- 1) Визначення ХДС, їх класифікація.
- 2) Будова ХДС та їх електричні характеристики.
- 3) Хімічні реакції, які мають місце при розряді ХДС.
- 4) Електрорушійна сила, напруга розімкнутого кола. Напруга при розряді та заряді. Види поляризації, пасивність електродів, вольт–амперні характеристики.
- 5) Ємність, вплив на неї різних факторів. Коефіцієнти використання активних мас, струму енергії, потужності.
- 6) Марганець – цинкові первинні ХДС
- 7) Сухі марганець–цинкові (МЦ) елементи та батареї. Механізми струмоутворюючих процесів у слабо кислому та лужному середовищах на позитивному та негативному електродах.
- 8) Особливості роботи цинкового електрода (аноду) в лужних електролітах
- 9) Експлуатаційні характеристики МЦ елементів різних типів. Конструкція та технологія виробництва МЦ елементів та батарей.
- 10) Повітряно–цинкові (ПЦ) та повітряно–марганець – цинкові (ПМЦ) елементи. Конструкційні та експлуатаційні особливості. Розрядні характеристики, струмоутворюючі реакції. Області використання.
- 11) Окисно–ртутні первинні ХДС. Струмоутворюючі реакції. Розрядні характеристики. Конструктивні особливості. Переваги та недоліки по відношенню до других первинних ХДС.
- 12) Первинні ХДС з магнієвими анодами та з літєвими анодами. Особливості роботи магнієвих анодів. Експлуатація, характеристики, конструкції ХДС з магнієвими анодами; переваги та недоліки у порівнянні з ХДС з цинковими анодами.

13) Особливості фізико–хімічних властивостей літію і роботи літєвих анодів. Катодні активні маси, електроліти. Струмоутворюючі реакції в електролітах на основі апротонних розчинників; розрядні характеристики.

14) Засоби активації ХДС. Особливості устрою та експлуатації резервних ХДС різних типів, області їх використання.

15) Мідно–окисні елементи наливного типу довгого періоду дії. Конструктивні особливості. Струмоутворюючі реакції. Експлуатаційні характеристики, області використання.

16) Паливні елементи. Можливості прямого перетворення хімічної енергії у електричну. Принципова схема устрою паливного елемента.

17) Електрохімічні генератори. Паливо, окислювач, електроліти. Електричні характеристики та електроди паливних елементів.

18) Конструкції електродів паливних елементів, двошарові електроди. Переваги та недоліки паливних елементів. Принципова схема, струмоутворюючі процеси, області використання паливних елементів кожного класу.

19) Вторинні ХДС (акумулятори). Класифікація вторинних ХДС.

20) Призначення акумуляторів різних типів. Побудова акумуляторів

21) Свинцеві кислотні акумулятори. Теорія подвійної сульфатації. Розрядно – зарядні характеристики. Залежність ємності від різних факторів. Саморозряд. Строк використання.

22) «Хвороби» свинцевих акумуляторів, їх профілактика. Технологічна схема виробництва, формування електродів.

23) Лужні акумулятори Лужні нікель–залізні та нікель–кадмієві акумулятори. Будова, технологічна схема виробництва, формування електродів. Механізм струмоутворюючих реакцій на позитивних електродах НЗ та НК акумуляторів.

24) Побічні процеси, саморозряд, розрядно–зарядні характеристики позитивного електрода, механізм процесів, які мають місце на негативних електродах НЗ та НК акумуляторів.

25) Експлуатаційні характеристики ламельних лужних акумуляторів. Несправності та їх усунення. Догляд за лужними акумуляторами.

26) Акумулятори з безламельними електродами. Металокерамічні, фольгові, пресовані, (пастовні) електроди. Особливості їх виготовлення, експлуатаційні характеристики. Переваги безламельних електродів.

27) Срібно–цинкові (СЦ) та срібно–кадмієві (СК) лужні акумулятори. Особливості побудови, типи електродів. Особливості виготовлення електродів, сепарація. Реакції, які мають місце на позитивних електродах СЦ та СК акумуляторів при їх заряді та розряді, пояснення ходу розрядно–зарядних кривих.

28) Саморозряд СЦ та СК акумуляторів. Сумарні струмоутворюючі реакції в СК та СЦ акумуляторах. Порівняння експлуатаційних характеристик цих ХДС, їх переваги над вторинними ХДС других типів.

29) Сучасні акумулятори. Нікель–метал гідридні та літій–йонні акумулятори. Основні типи, принцип дії, характеристики.

30) Принцип роботи літій–йонних акумуляторів. Електричні характеристики. Будова акумуляторів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Антропов Л. І. Теоретична електрохімія: підруч. для студ. вищ. навч. закл. / Л. І. Антропов; переклад з рос. В. П. Ріжко; МОН України. – Київ : Либідь, 1993. – 544 с.
2. Кошель М. Д Теоретичні основи електрохімічної енергетики: підруч. / М. Д. Кошель МОН України. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2002. – 430 с.
3. Бахчисарайцян Н. Г. Практикум по прикладной электрохимии: учеб. пособие для вузов / Н. Г. Бахчисарайцян, Ю. В. Борисоглебский, Г. К. Буркат и др.; под. ред. В. Н. Варыпаева; Гос. ком. СССР по народному обр. – Изд. 3-е перераб. – Л. : Химия, 1990. – 304 с.
4. Химические источники тока: справ. / Под ред. Н. В. Коровина. – М. : Химия, 2001. – 735 с.
5. Трасатти С. Измерение истинной площади поверхности в электрохимии // С. Трасатти, О. А. Петрий / Электрохимия. – М. : Наука, 1993. – № 4. – С. 557–575.
6. Варыпаев В. Н. Химические источники тока: учеб. пособие для хим. – технол. спец. вузов / В. Н. Варыпаев, М. А. Дасоян, В. А. Никольский / Под ред. В. Н. Варыпаева. – М. : Высш. шк., 1990. – 240 с.
7. Кальвода Р. Электрохимические методы в контроле окружающей среды / Р. Кальвода, Я. Зыка, К. Штулик. – М. : Химия, 1990. – 240 с.
8. Випробування хімічних джерел струму: метод. вказ. до викон. лаборант. робіт з дисципліни «Технічна електрохімія». Розд. «Хімічні джерела струму». – Київ : НТУУ «КПІ», 2010 – 57 с.
9. Методические указания к самостоятельному изучению курса «Прикладная электрохимия». Разд. «Химические источники тока». – Киев : КПИ, 1990. – 60 с.
10. Химические источники тока: справ. / Под ред. Н. В. Коровина и А. М. Скундина. – М. : Изд. МЭИ, 2003. – 565 с.

11. Нижниковский В. А. Химические источники автономного питания радиоэлектронной аппаратуры: учебник / В. А. Нижниковский. – М. : Изд. МЭИ 2004. – 228 с.
12. Байрачний Б. І. Технічна електрохімія / Б. І. Байрачний / Ч. 2. Хімічні джерела струму. – Харків : ВЦ НТУ «ХП», 2002. – 174 с.
13. Флеров В. Н. Сборник задач по прикладной электрохимии: учеб. пособие для хим. спец. вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1987. – 319 с.
14. Чвірук В. П., Поляков С. Г., Герасименко Ю. С. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ: монографія / В. П. Чвірук, С. Г. Поляков, Ю. С. Герасименко – Київ : Академперіодика, 2007. – 322 с.
15. Русин А. И. Основы технологии производства современных свинцовых аккумуляторов : учебник / А. И. Русин, Л. Д. Хегай, Г. Е. Демин / СПб.: ИД Петрополис. – 216 с.
16. Таганова А. А. Герметичные химические источники тока: Элементы и аккумуляторы. Оборудование для испытаний и эксплуатации: справ. / А. А. Таганова, Ю. И. Бубнов, С. Б. Орлов / СПб. : Химиздат, 2005. – 264 с.
17. Скоков Я. М. Химические источники тока: практ. пособие / Я. М. Скоков. – Минск : ЗАО «Техноперспектива», 2004. – 102 с.
18. Кедринский И. А. Li-ионные аккумуляторы: учебник / И. А. Кедринский, В. Г. Яковлев. – Красноярск : «Платина», 2002. – 268с.
19. Ценер Б. И. Металл-водородные электрохимические системы. Теория и практика / Б. И. Ценер, Н. Ю. Лызов. – Л. : Химия, 1989. – 282 с.
20. Орлов С. Б. Развитие рынка источников тока новых электрохимических систем // С. Б. Орлов / Электрохимическая энергетика. 2006. – Т. 6. – с. 124.
21. Макордей Ф. В. Разработка и исследование алюминий-воздушных источников тока для электромобиля / Ф. В. Макордей, И. П. Колесникова, В. Ю. Баклан, та ін. // Вісник ОНУ, серія «Хімія». – Одеса: ОНУ, 2003. – Т. 8, № 4. – С. 148–163.

22. http://www.lyceum1502.ru/pages/outschool/articles/sid_16179/
23. <http://alpha-energy.ru/ru/catalogs.php?plid=1405>
24. http://k-a-t.ru/mdk.01.01_elektro/2-ab/index.shtml
25. http://power-e.ru/2012_5_68.php
26. <https://h4e.ru/obshchie-svedeniya/114-nikel-kadmievie-ni-cd-akkumulatori>
27. <http://www.powerinfo.ru/accumulator-nicd.php>
28. <http://energy-units.ru/toplivnye-elementy/>
29. <https://best-energy.com.ua/support/battery/bu-210>
30. <http://www.e-bike.com.ua/viewarticle/id/112/>